

(18) Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11) EP 0 799 260 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
06.05.1999 Patentblatt 1999/18

(51) Int Cl. 6: C08G 12/32, C08K 3/00,
C08K 5/00, C08G 14/10

(21) Anmeldenummer: 95942143.9

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP85/04928

(22) Anmeldetag: 13.12.1995

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 96/20229 (04.07.1996 Gazette 1996/30)

(54) VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG GEFÄRBTER

MELAMIN-FORMALDEHYD-KONDENSATIONSPRODUKTE

PROCESS FOR PREPARING DYED MELAMINE-FORMALDEHYDE CONDENSATION PRODUCTS

PROCEDE DE PREPARATION DE PRODUITS DE CONDENSATION DE
MELAMINE-FORMALDEHYDE COLORES

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE DK ES FR GB GRIE IT LI LU MC NL
PT SE

(72) Erfinder:
• GUENTHER, Erhard
D-67454 Hasselbach (DE)
• REUTHER, Wolfgang
D-69118 Heidelberg (DE)

(30) Priorität: 23.12.1994 DE 4446385

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A- 0 355 760 EP-A- 0 408 947
EP-A- 0 469 166 EP-A- 0 601 402
EP-A- 0 624 665 DD-A- 273 854
US-A- 4 182 701 US-A- 4 886 882

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
08.10.1997 Patentblatt 1997/41

(73) Patentinhaber: BASF AKTIENGESELLSCHAFT

67056 Ludwigshafen (DE)

EP 0 799 260 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingereicht, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein verbessertes Verfahren zur Herstellung gefärbter Melamin-Formaldehyd-Kondensationsprodukte durch Einmischen von Pigmenten oder Farbstoffen in eine Reaktionsmischung, enthaltend Ausgangsverbindungen zur Herstellung der Melamin-Formaldehyd-Kondensationsprodukte.

[0002] Ferner betrifft die Erfindung gefärbte Melamin-Formaldehyd-Kondensationsprodukte sowie deren Verwendung zur Herstellung von gefärbten Formkörpern, insbesondere Fasern und Vliese.

[0003] Die EP-A 523485 beschreibt Melamin-Formaldehyd-Kondensationsprodukte, wobei man bei der Herstellung dieser Produkte Zusatzstoffe wie Pigmente oder Farbstoffe in das Reaktionsgemisch geben kann. Nachteilig an dieser unspezifischen Verfahrensweise ist, daß man für manche Anwendungen, insbesondere bei der Faser und Vliesherstellung, inhomogene gefärbte Kondensationsprodukte erhält. Ferner sind nach bisherigen Beobachtungen die zu verspinnenden Lösungen oftmals mit Stippen versetzt, die zu einem Verstopfen der Rohrleitungen und der Düsen führen können.

[0004] EP-A 355 760 beschreibt ein Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Melamin-Formaldehyd-Vorkondensat-Lösungen, wobei man Melamin, Formaldehyd, Pigmente und gegebenenfalls Modifizierungsmittel und/oder Zusatzstoffe in einen kontinuierlich arbeitenden Mischer dosiert, die homogene Mischung in einen ein- und zweiwelligen Extruder leitet; bei erhöhter Temperatur kondensiert, abkühlt und austrägt. Nachteilig bei dieser Verfahrensweise ist, daß die Homogenisierung der Pigmente unbefriedigend ist.

[0005] Der Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, ein verbessertes Verfahren zur Herstellung von gefärbten Melamin-Formaldehyd-Kondensationsprodukten zur Verfügung zu stellen, das die oben genannten Nachteile nicht aufweist.

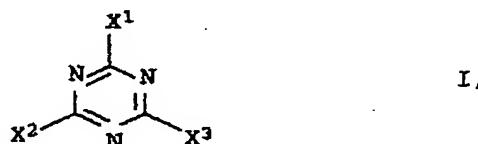
[0006] Demgemäß wurde ein Verfahren zur Herstellung gefärbter Melamin-Formaldehyd-Kondensationsprodukte durch Einmischen von Pigmenten oder Farbstoffen in eine Reaktionsmischung, enthaltend Ausgangsverbindungen zur Herstellung der Melamin-Formaldehyd-Kondensationsprodukte gefunden, indem man

25

(A) eine Mischung, enthaltend im wesentlichen

(a) ein substituiertes Melamin der Formel I

30



40

In der X¹, X² und X³ ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus -NH₂, -NHR¹ und NR¹R², und X¹, X² und X³ nicht gleichzeitig -NH₂ sind, und R¹ und R² ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Hydroxy-C₂-C₁₀-alkyl, Hydroxy-C₂-C₄-alkyl-(oxa-C₂-C₄-alkyl)_n, mit n = 1 bis 5, und Amino-C₂-C₁₂-alkyl, oder Mischungen von Melaminen I, und

45

(b) gewünschtenfalls Formaldehyd oder Formaldehyd-liefernden Verbindungen, wobei man das Molverhältnis von Formaldehyd zu Melaminen I im Bereich von 40:1 bis 0 wählt,

(c) ein Pigment oder einen Farbstoff und

50

(d) gewünschtenfalls ein unsubstituiertes Phenol oder mit Resten, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus C₁-C₉-Alkyl und Hydroxy, substituierte Phenole, mit zwei oder drei Phenolgruppen substituierte C₁-C₄-Alkane, Di(hydroxyphenyl)sulfone oder Mischungen dieser Phenole,

55

wobei man das Pigment oder den Farbstoff in einer Menge im Bereich von 0,01 bis 30 Gew.-%, bezogen auf (a) und (b), und man das Phenol in einer Menge im Bereich von 0 bis 5 Mol.-%, bezogen auf (a) und (b), zugibt, durch intensives Rühren solange dispergiert, bis keine Pigmentagglomerate $\geq 1 \mu\text{m}$ mehr vorhanden sind, und anschließend

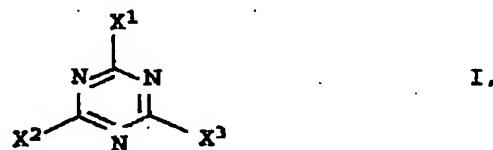
(B) die in (A) hergestellte Mischung mit Melamin und gewünschtenfalls mit weiterem Phenol, substituiertem Melamin I und Formaldehyd oder Formaldehyd-liefernden Verbindungen versetzt, wobei man die Mengen so wählt, daß das Molverhältnis von Melaminen (Melamin und (a)) zu (b) im Bereich von 1:1,15 bis 1:4,5 liegt, daß das Pigment oder der Farbstoff in einer Menge im Bereich von 0,01 bis 5 Gew.-%, bezogen auf Melamin und (a) und (b), und daß das Phenol in einer Menge im Bereich von 0 bis 5 Mol.-%, bezogen auf Melamin und (a) und (b) vorliegen, und anschließend in an sich bekannter Weise kondensiert.

[0007] Außerdem wurden gefärbte Melamin-Formaldehyd-Kondensationsprodukte sowie deren Verwendung zur Herstellung von gefärbten Formkörpern, insbesondere Fasern und Vliesen, gefunden.

[0008] In der ersten Stufe (A) des erfindungsgemäßen Verfahrens setzt man eine Mischung, bestehend im wesentlichen aus

(a) einem substituierten Melamin der Formel I

15



20

In der X¹, X² und X³ ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus -NH₂, -NHR¹ und NR¹R², und X¹, X² und X³ nicht gleichzeitig -NH₂ sind, und R¹ und R² ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Hydroxy-C₂-C₁₀-alkyl, Hydroxy-C₂-C₄-alkyl-(oxa-C₂-C₄-alkyl)_n, mit n = 1 bis 5, und Amino-C₂-C₁₂-alkyl, oder Mischungen von Melaminen I, und

25

(b) gewünschtenfalls Formaldehyd oder Formaldehyd-liefernden Verbindungen, wobei man das Molverhältnis von Formaldehyd zu Melaminen I im Bereich von 40:1 bis 0, vorzugsweise von 25:1 bis 0, wählt,

30

(c) einem Pigment oder einem Farbstoff und

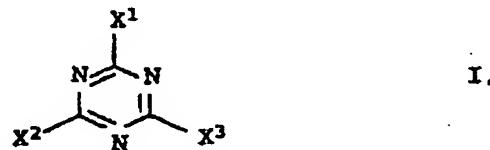
35

(d) gewünschtenfalls einem unsubstituierten Phenol oder mit Resten, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus C₁-C₉-Alkyl und Hydroxy, substituierten Phenolen, mit zwei oder drei Phenolgruppen substituierten C₁-C₄-Alkanen, Di(hydroxyphenyl)sulfone oder Mischungen dieser Phenole, wobei man das Pigment oder den Farbstoff in einer Menge im Bereich von 0,01 bis 30, vorzugsweise von 0,5 bis 15 Gew.-%, bezogen auf (a) und (b), und man das Phenol in einer Menge im Bereich von 0 bis 5, vorzugsweise von 0,2 bis 2 Mol.-%, bezogen auf (a) und (b), zugibt, ein, und dispergiert diese Mischung solange durch intensives Rühren, bis keine Pigmentagglomerate $\geq 1 \mu\text{m}$ mehr vorhanden sind.

40

[0009] Als substituierte Melamine der allgemeinen Formel I

45



50

kommen solche in Betracht, in denen X¹, X² und X³ ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus -NH₂, -NHR¹ und -NR¹R², wobei X¹, X² und X³ nicht gleichzeitig -NH₂ sind, und R¹ und R² ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Hydroxy-C₂-C₁₀-alkyl, Hydroxy-C₂-C₄-alkyl-(oxa-C₂-C₄-alkyl)_n, mit n = 1 bis 5, und Amino-C₂-C₁₂-alkyl.

55

[0010] Als Hydroxy-C₂-C₁₀-alkyl-Gruppen wählt man bevorzugt Hydroxy-C₂-C₆-alkyl wie 2-Hydroxyethyl, 3-Hydroxy-n-propyl, 2-Hydroxyisopropyl, 4-Hydroxy-n-butyl, 5-Hydroxy-n-pentyl, 6-Hydroxy-n-hexyl, 3-Hydroxy-2,2-dimethylpropyl, bevorzugt Hydroxy-C₂-C₄-alkyl wie 2-Hydroxyethyl, 3-Hydroxy-n-propyl, 2-Hydroxyisopropyl und 4-Hydroxy-n-butyl, besonders bevorzugt 2-Hydroxyethyl und 2-Hydroxyisopropyl.

[0011] Als Hydroxy-C₂-C₄-alkyl-(oxa-C₂-C₄-alkyl)_n-Gruppen wählt man bevorzugt solche mit n = 1 bis 4, besonders

bevorzugt solche mit $n = 1$ oder 2 wie 5-Hydroxy-3-oxa-pentyl, 5-Hydroxy-3-oxa-2,5-dimethyl-pentyl, 5-Hydroxy-3-oxa-1,4-dimethyl-pentyl, 5-Hydroxy-3-oxa-1,2,4,5-tetramethyl-pentyl, 8-Hydroxy-3,6-dioxaocetyl.

[0012] Als Amino- C_2 - C_{12} -alkyl-Gruppen kommen bevorzugt Amino- C_2 - C_6 -alkyl-Gruppen wie 2-Aminoethyl, 3-Aminopropyl, 4-Aminobutyl, 5-Aminopentyl, 6-Aminohexyl, 7-Aminoheptyl sowie 8-Aminoocetyl, besonders bevorzugt 2-Aminoethyl und 6-Aminohexyl, ganz besonders bevorzugt 6-Aminohexyl, in Betracht.

[0013] Für die Erfindung besonders geeignete substituierte Melamine sind folgende Verbindungen: mit der 2-Hydroxyethylamino-Gruppe substituierte Melamine wie 2-(2-Hydroxyethylamino)-4,6-diamino-1,3,5-triazin, 2,4-Di-(2-hydroxyethylamino)-6-amino-1,3,5-triazin, 2,4,6-Tris-(2-hydroxyethylamino)-1,3,5-triazin, mit der 2-Hydroxyisopropylamino-Gruppe substituierte Melamine wie 2-(2-Hydroxyisopropylamino)-4,6-diamino-1,3,5-triazin, 2,4-Di-(2-hydroxyisopropylamino)-6-amino-1,3,5-triazin, 2,4,6-Tris-(2-hydroxyisopropylamino)-1,3,5-triazin, mit der 5-Hydroxy-3-oxa-pentylamino-Gruppe substituierte Melamine wie 2-(5-Hydroxy-3-oxa-pentylamino)-4,6-diamino-1,3,5-triazin, 2,4-Di-(5-hydroxy-3-oxa-pentylamino)-6-amino-1,3,5-triazin, 2,4,6-Tris-(5-hydroxy-3-oxa-pentylamino)-1,3,5-triazin, mit der 6-Aminohexylamino-Gruppe substituierte Melamine wie 2-(6-Aminohexylamino)-4,6-diamino-1,3,5-triazin, 2,4-Di-(6-aminohexylamino)-6-amino-1,3,5-triazin, 2,4,6-Tris-(6-aminohexylamino)-1,3,5-triazin oder Gemische dieser Verbindungen, beispielsweise ein Gemisch aus 10 mol-% 2-(5-Hydroxy-3-oxa-pentylamino)-4,6-diamino-1,3,5-triazin, 50 mol-% 2,4-Di-(5-hydroxy-3-oxa-pentylamino)-6-amino-1,3,5-triazin und 40 mol-% 2,4,6-Tris-(5-hydroxy-3-oxa-pentylamino)-1,3,5-triazin.

[0014] Formaldehyd setzt man in der Regel als wässrige Lösung mit einer Konzentration von zum Beispiel 40 bis 50 Gew.-% oder in Form von Formaldehyd liefernden Verbindungen, beispielsweise als oligomeren oder polymeren Formaldehyd in fester Form wie Paraformaldehyd, 1,3,5-Trioxan oder 1,3,5,7-Tetroxocan, ein.

[0015] Als Phenole eignen sich ein oder zwei Hydroxygruppen enthaltende Phenole wie unsubstituierte oder mit Resten, ausgewählt aus der Gruppe aus C_1 - C_9 -Alkyl und Hydroxy, substituierte Phenole sowie mit zwei oder drei Phenolgruppen substituierte C_1 - C_4 -Alkane, Di(hydroxyphenyl)sulfone oder Mischungen dieser Phenole.

[0016] Als bevorzugte Phenole kommen in Betracht Phenol, 4-Methylphenol, 4-tert.-Butyl-phenol, 4-n-Octyl-phenol, 4-n-Nonyl-phenol, Brenzcatechin, Resorcin, Hydrochinon, 2,2-Bis(4-hydroxyphenyl)-propan, 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon, besonders bevorzugt Phenol, Resorcin und 2,2-Bis(4-hydroxyphenyl)propan.

[0017] Die im erfindungsgemäßen Verfahren zur Anwendung gelangenden Farbstoffe stammen bevorzugt aus der Klasse der Azo-, Anthrachinon-, Cumarin-, Methin- oder Azamethin-, Chinophthalon- oder Nitrofarbstoffe. Sie sind entweder frei von ionischen Gruppen oder tragen Carboxyl- und/oder Sulfonsäuregruppen.

[0018] Geeignete Farbstoffe, die drei sind von ionischen Gruppen, werden im folgenden näher beschrieben.

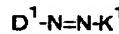
[0019] Geeignete Azofarbstoffe sind insbesondere Mono- oder Disazofarbstoffe, z.B. solche mit einer Diazokomponente, die sich von einem Anilin oder von einem fünfgliedrigen aromatischen heterocyclischen Amin ableitet, das ein bis drei Heteroatome, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel, im heterocyclischen Ring aufweist und durch einen Benzol-, Thiophen-, Pyridin- oder Pyrimidinring anelliert sein kann.

[0020] Wichtige Mono- oder Disazofarbstoffe sind beispielsweise solche, deren Diazokomponente sich z.B. von einem Anilin oder von einem heterocyclischen Amin aus der Pyrrol-, Furan-, Thiophen-, Pyrazol-, Imidazol-, Oxazol-, Isoxazol-, Thiazol-, Isothiazol-, Triazol-, Oxadiazol-, Thiadiazol-, Benzofuran-, Benzthiophen-, Benzimidazol-, Benzoxazol-, Benzthiazol-, Benzisothiazol-, Pyridothiophen-, Pyrimidothiophen-, Thienothiophen- oder Thienothiazolreihe ableitet.

[0021] Besonders zu nennen sind solche Diazokomponenten, die von einem Anilin oder von einem heterocyclischen Amin aus der Pyrrol-, Thiophen-, Pyrazol-, Thiazol-, Isothiazol-, Triazol-, Thiadiazol-, Benzthiophen-, Benzthiazol-, Benzisothiazol-, Pyridothiophen-, Pyrimidothiophen-, Thienothiophen- oder Thienothiazolreihe stammen.

[0022] Von Bedeutung sind weiterhin Azofarbstoffe mit einer Kupplungskomponente aus der Anilin-, Aminonaphthalin-, Aminothiazol-, Diaminopyridin- oder Hydroxypyridonreihe.

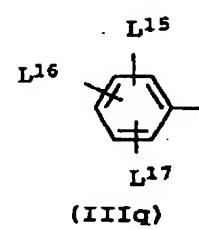
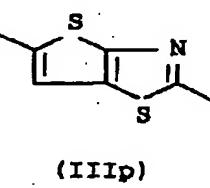
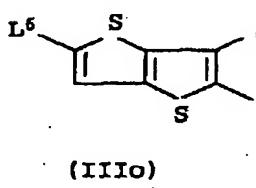
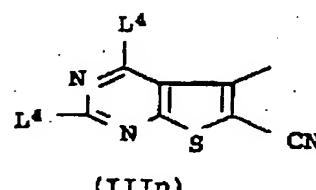
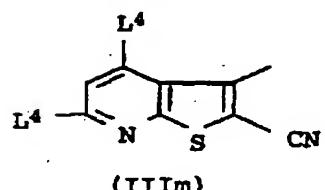
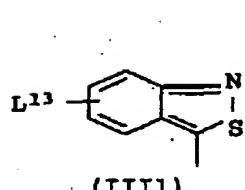
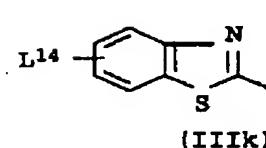
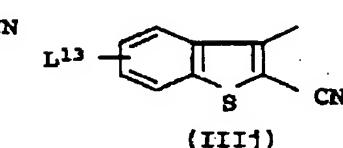
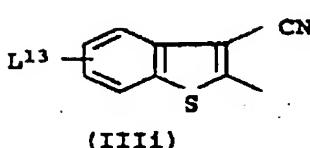
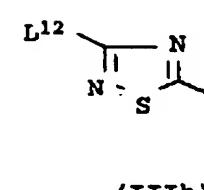
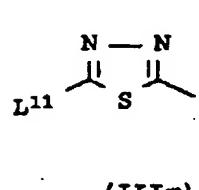
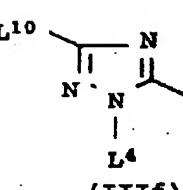
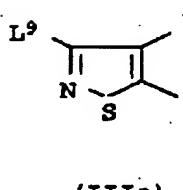
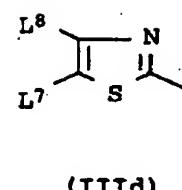
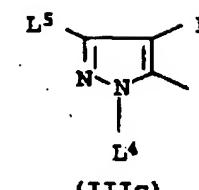
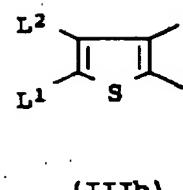
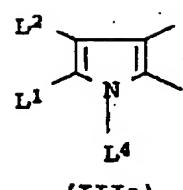
[0023] Von besonderer Bedeutung sind Azofarbstoffe der Formel IIa.



(IIa),

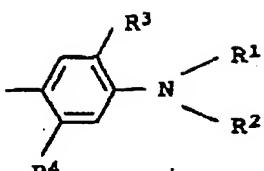
50 in der

D¹ für einen Rest der Formel

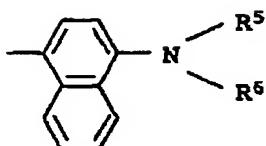


und

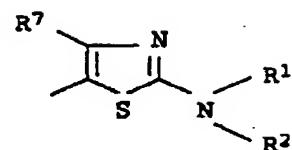
K für Hydroxyphenyl oder einen Rest der Formel



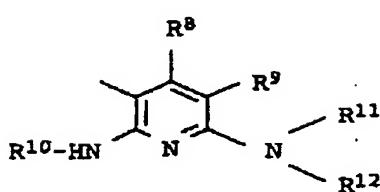
(IVa)



(IVb)

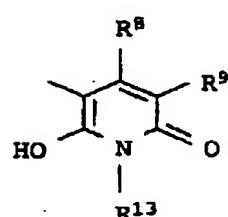


(IVc)



(IVd)

oder



(IVE)

25 stehende, worin

L¹ Nitro, Cyano, C₁-C₆-Alkanoyl, Benzoyl, C₁-C₆-Alkylsulfonyl, gegebenenfalls substituiertes Phenylsulfonyl oder einen Rest der Formel -CH=T, worin T die Bedeutung von Hydroxyimino, C₁-C₄-Alkoxyimino oder eines Restes einer CH-aciden Verbindung besitzt,

L² Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, Halogen, Hydroxy, Mercapto, gegebenenfalls durch Phenyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes C₁-C₆-Alkoxy, gegebenenfalls substituiertes Phenoxy, gegebenenfalls durch Phenyl substituiertes C₁-C₆-Alkylthio, gegebenenfalls substituiertes Phenylthio, C₁-C₆-Alkylsulfonyl oder gegebenenfalls substituiertes Phenylsulfonyl,

L³ Cyano, C₁-C₄-Alkoxy carbonyl oder Nitro,

L⁴ Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl oder Phenyl,

L⁵ C₁-C₆-Alkyl oder Phenyl,

L⁶ Wasserstoff, Cyano, C₁-C₄-Alkoxy carbonyl, C₁-C₆-Alkanoyl, Thiocyanato oder Halogen,

L⁷ Nitro, Cyano, C₁-C₆-Alkanoyl, Benzoyl, C₁-C₄-Alkoxy carbonyl, C₁-C₆-Alkylsulfonyl, gegebenenfalls substituiertes Phenylsulfonyl oder einen Rest der Formel -CH=T, worin T die obengenannte Bedeutung besitzt,

L⁸ Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, Cyano, Halogen, gegebenenfalls durch Phenyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes C₁-C₆-Alkoxy, gegebenenfalls durch Phenyl substituiertes C₁-C₆-Alkylthio, gegebenenfalls substituiertes Phenylthio, C₁-C₆-Alkylsulfonyl, gegebenenfalls substituiertes Phenylsulfonyl oder C₁-C₄-Alkoxy carbonyl,

L⁹ Cyano, gegebenenfalls durch Phenyl substituiertes C₁-C₆-Alkyl, gegebenenfalls durch Phenyl substituiertes C₁-C₆-Alkylthio, gegebenenfalls substituiertes Phenyl, Thienyl, C₁-C₄-Alkylthienyl, Pyridyl oder C₁-C₄-Alkylpyridyl,

L¹⁰ Phenyl oder Pyridyl,

EP 0 799 260 B1

11 L¹¹ Trifluormethyl, Nitro, C₁-C₆-Alkyl, Phenyl, gegebenenfalls durch Phenyl substituiertes C₁-C₆-Alkylthio oder C₁-C₆-Dialkylamino,

12 L¹² C₁-C₆-Alkyl, Phenyl, 2-Cyanoethylthio oder 2-(C₁-C₄-Alkoxy carbonyl)ethylthio,

13 L¹³ Wasserstoff, Nitro oder Halogen,

14 L¹⁴ Wasserstoff, Cyano, C₁-C₄-Alkoxy carbonyl, Nitro oder Halogen,

15 L¹⁵, L¹⁶ und L¹⁷ gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander jeweils Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, Halogen, Nitro, Cyano, gegebenenfalls substituiertes C₁-C₄-Alkoxy carbonyl, C₁-C₆-Alkylsulfonyl, gegebenenfalls substituiertes Phenylsulfonyl oder gegebenenfalls substituiertes Phenylazo,

16 R¹ und R² gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander jeweils Wasserstoff, gegebenenfalls substituiertes C₁-C₆-Alkyl, das durch 1 oder 2 Sauerstoffatome in Etherfunktion unterbrochen sein kann, C₅-C₇-Cycloalkyl oder C₃-C₆-Alkenyl,

17 R³ Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl oder C₁-C₆-Alkoxy,

18 R⁴ Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Alkylsulfonylamino, gegebenenfalls substituiertes C₁-C₆-Alkanoylamino oder Benzoylamino,

19 R⁵ und R⁶ gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander jeweils Wasserstoff oder C₁-C₆-Alkyl,

20 R⁷ Wasserstoff, gegebenenfalls substituiertes Phenyl oder Thienyl,

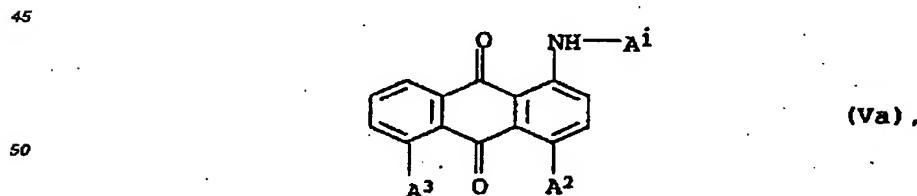
21 R⁸ Wasserstoff oder C₁-C₆-Alkyl,

22 R⁹ Cyano, Carbamoyl oder Acetyl,

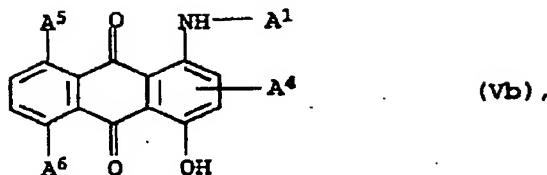
23 R¹⁰, R¹¹ und R¹² gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander jeweils gegebenenfalls substituiertes C₁-C₁₂-Alkyl, das durch 1 bis 3 Sauerstoffatome in Etherfunktion unterbrochen sein kann, C₅-C₇-Cycloalkyl, gegebenenfalls substituiertes Phenyl, C₃-C₆-Alkenyl, gegebenenfalls substituiertes Benzoyl, C₁-C₆-Alkanoyl, C₁-C₆-Alkylsulfonyl oder gegebenenfalls substituiertes Phenylsulfonyl oder R¹¹ und R¹² zusammen mit dem sie verbindenden Stickstoffatom einen 5- oder 6-gliedrigen gesättigten heterocyclischen Rest, der gegebenenfalls weitere Heteroatome enthält, und

24 R¹³ Wasserstoff oder C₁-C₆-Alkyl bedeuten.

[0024] Geeignete Anthrachinonfarbstoffe stammen z.B. aus der Klasse der 1-Aminoanthrachinone. Sie gehorchen z.B. der Formel V_a, V_b, V_c oder V_d

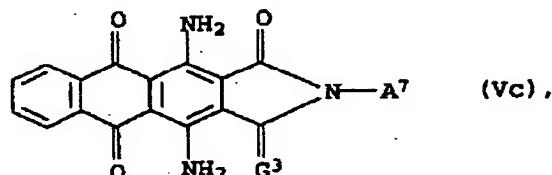


5



10

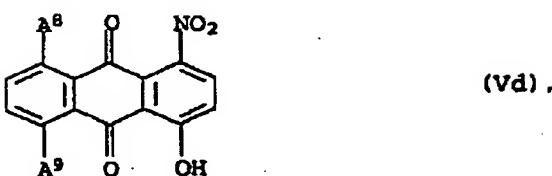
15



20

25

30



worin

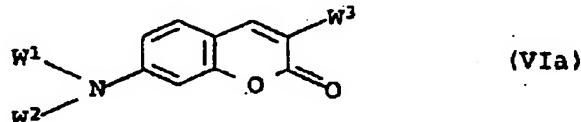
A¹ Wasserstoff, C₁-C₈-Alkyl oder gegebenenfalls substituiertes Phenyl,35 A² Hydroxy oder den Rest NH-A¹,A³ Wasserstoff oder Nitro,40 A⁴ Halogen, Hydroxyphenyl, C₁-C₄-Alkoxyphenyl oder ein Rest der Formel

45

worin G¹ für Sauerstoff oder Schwefel und G² für Wasserstoff oder C₁-C₈-Monoalkylsulfamoyl, dessen Alkylkette durch 1 oder 2 Sauerstoffatome in Etherfunktion unterbrochen sein kann, stehen,50 einer der beiden Reste A⁵ und A⁶ Hydroxy und der andere den Rest NH-A¹ oder A⁵ und A⁶ jeweils Wasserstoff,A⁷ Wasserstoff oder C₁-C₈-Alkyl, das gegebenenfalls durch 1 bis 3 Sauerstoffatome in Etherfunktion unterbrochen ist,55 einer der beiden Reste A⁸ und A⁹ Hydroxy und der andere Anilin undG³ Sauerstoff oder Imino bedeuten.

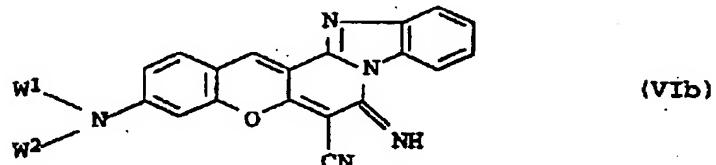
[0025] Geeignete Cumarinfarbstoffe stammen z.B. aus der Klasse der 7-Dialkylaminocumarine. Sie gehorchen z.B. der Formel IVa, IVb oder IVc

5



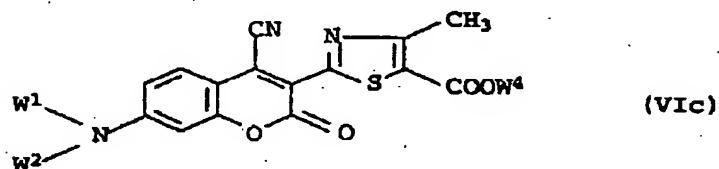
10

15



20

25



30

worin

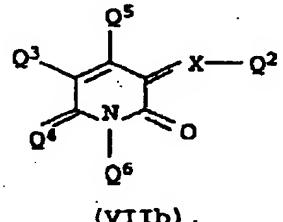
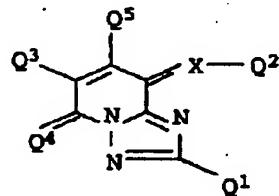
W¹ und W² unabhängig voneinander jeweils C₁-C₄-Alkyl,

W³ Benzimidazol-2-yl, 5-Chlorbenzoxazol-2-yl, Benzthiazol-2-yl, 4-Hydroxychinazolin-2-yl oder 5-Phenyl-1,3,4-thiadiazol-2-yl und

W⁴ C₁-C₈-Alkyl bedeuten.

[0026] Geeignete Methin- oder Azamethinfarbstoffe stammen z.B. aus der Klasse der Triazolopyridine oder Pyridine. Sie gehorchen z.B. der Formel VIIa oder VIIb

45



55

worin

X Stickstoff oder CH₂,

Q¹ C₁-C₂₀-Alkyl, das gegebenenfalls substituiert ist und durch ein oder mehrere Sauerstoffatome in Etherfunktion unterbrochen sein kann, gegebenenfalls substituiertes Phenyl oder Hydroxy,

Q² einen 5-gliedrigen aromatischen heterocyclischen Rest,

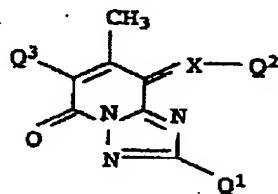
Q³ Wasserstoff, Cyano, Carbamoyl, Carboxyl oder C₁-C₄-Alkoxycarbonyl,

Q⁴ Sauerstoff oder einen Rest der Formel C(CN)₂, C(CN)COOE¹ oder C(COOE¹)₂, wobei E¹ jeweils für C₁-C₈-Alkyl, das gegebenenfalls durch 1 oder 2 Sauerstoffatome in Etherfunktion unterbrochen ist, steht,

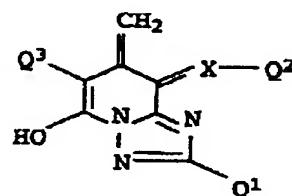
Q⁵ Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl,

Q⁶ C₁-C₂₀-Alkyl, das gegebenenfalls substituiert ist und durch ein oder mehrere Sauerstoffatome in Etherfunktion unterbrochen sein kann, gegebenenfalls substituiertes Phenyl, Hydroxy oder einen Rest der Formel NE²E³, wobei E² und E³ gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander jeweils für Wasserstoff, gegebenenfalls substituiertes C₁-C₁₂-Alkyl, C₅-C₇-Cycloalkyl, gegebenenfalls substituiertes Phenyl, gegebenenfalls substituiertes Pyridyl, gegebenenfalls substituiertes C₁-C₁₂-Alkanoyl, C₁-C₁₂-Alkoxycarbonyl, gegebenenfalls substituiertes C₁-C₁₂-Alkylsulfonyl, C₅-C₇-Cycloalkylsulfonyl, gegebenenfalls substituiertes Phenylsulfonyl, gegebenenfalls substituiertes Pyridylsulfonyl, gegebenenfalls substituiertes Benzoyl, Pyridylcarbonyl oder Thiencylcarbonyl oder E² und E³ zusammen mit dem sie verbindenden Stickstoffatom gegebenenfalls durch C₁-C₄-Alkyl substituiertes Succinimido, gegebenenfalls durch C₁-C₄-Alkyl substituiertes Phthalimido oder einen fünf- oder sechsgliedrigen gesättigten heterocyclischen Rest, der gegebenenfalls weitere Heteroatome enthält, stehen, bedeuten.

[0027] Die Farbstoffe der Formel VIIa oder VIIb können in mehreren tautomeren Formen auftreten, die alle von den Patentansprüchen umfaßt werden. Beispielsweise können die Verbindungen der Formel VIIa (mit Q⁴ = Sauerstoff und Q⁵ = Methyl) u.a. in folgenden tautomeren Formen auftreten:

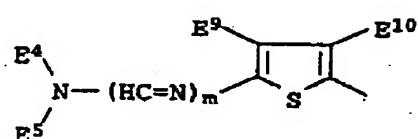
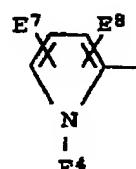
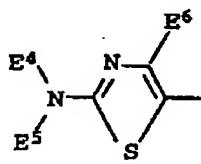


oder



Reste Q² können sich z.B. von Komponenten aus Pyrrol-, Thiazol-, Thiophen- oder Indolreihe ableiten.

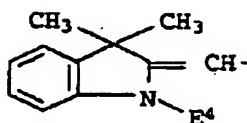
[0028] Wichtige Reste Q² sind z.B. solche der Formeln VIIa bis VIId



(VIIIA)

(VIIIB)

(VIIIC)



(VIIIId)

10

worin

m 0 oder 1,

15 E⁴ und E⁵ gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander jeweils Wasserstoff oder mit Ausnahme von Hydroxy auch den obengenannten Rest R¹ oder zusammen mit dem sie verbindenden Stickstoffatom einen 5- oder 6-gliedrigen gesättigten heterocyclischen Rest, der gegebenenfalls weitere Heteroatome aufweist,

20 E⁶ Wasserstoff, Halogen, C₁-C₈-Alkyl, gegebenenfalls durch C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Phenyl, gegebenenfalls durch C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Benzyl, Cyclohexyl, Thienyl, Hydroxy oder C₁-C₈-Monoalkylamino,

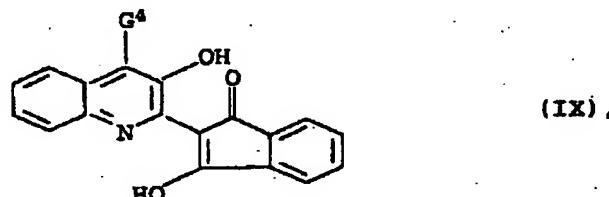
25 E⁷ und E⁸ unabhängig voneinander jeweils Wasserstoff, Hydroxy, gegebenenfalls durch Phenyl oder C₁-C₄-Alkyl-phenyl substituiertes C₁-C₈-Alkyl, gegebenenfalls durch Phenyl oder C₁-C₄-Alkylphenyl substituiertes C₁-C₈-Alkoxy, C₁-C₈-Alkanoylarnino, C₁-C₈-Alkylsulfonylarnino oder C₁-C₈-Mono- oder Dialkylaminosulfonylarnino,

30 E⁹ Cyano, Carbamoyl, C₁-C₈-Mono- oder Dialkylcarbamoyl, C₁-C₈-Alkoxy carbonyl oder gegebenenfalls substituiertes Phenyl und

E¹⁰ Halogen, Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkythio, gegebenenfalls durch C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Phenyl oder Thienyl bedeuten.

35 [0029] Besonders geeignete Chinophthalonfarbstoffe weisen einen Chinolinring auf der in Ringposition 4 entweder unsubstituiert oder durch Halogen substituiert ist. Sie gehorchen z.B. der Formel IX

40



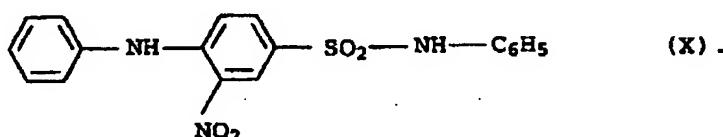
(IX).

45

in der G⁴ Wasserstoff, Chlor oder Brom bedeutet.

[0030] Ein geeigneter Nitrofarbstoff gehorcht z.B. der Formel X

50



Alle in den obengenannten Formeln auftretenden Alkyl- oder Alkenylgruppen können sowohl geradkettig als auch verzweigt sein.

[0031] Wenn in den obengenannten Formeln substituierte Alkylreste auftreten, so können als Substituenten, sofern nicht anders vermerkt, z.B. Cyclohexyl, Phenyl, C₁-C₄-Alkylphenyl, C₁-C₄-Alkoxyphenyl, Halogenphenyl, C₁-C₈-Alkanoyloxy, C₁-C₈-Alkylaminocarbonyloxy, C₁-C₂₀-Alkoxy carbonyl, C₁-C₂₀-Alkoxy carbonyloxy, wobei die Alkylkette der beiden letztgenannten Reste gegebenenfalls durch 1 bis 4 Sauerstoffatome in Etherfunktion unterbrochen und/oder durch Phenyl oder Phenoxy substituiert ist. Cyclohexyloxy, Phenoxy, Halogen, Hydroxy oder Cyano in Betracht kommen. Die Alkylreste weisen dabei in der Regel 1 oder 2 Substituenten auf.

[0032] Wenn in den obengenannten Formeln Alkylreste auftreten, die durch Sauerstoffatome in Etherfunktion unterbrochen sind, so sind, sofern nicht anders vermerkt, solche Alkylreste bevorzugt, die durch 1 bis 4 Sauerstoffatome, insbesondere 1 bis 2 Sauerstoffatome, in Etherfunktion unterbrochen sind.

[0033] Wenn in den obengenannten Formeln substituierte Phenyl- oder Pyridylreste auftreten, so können als Substituenten, sofern nicht anders vermerkt, z.B. C₁-C₈-Alkyl, C₁-C₈-Alkoxy, Halogen, dabei insbesondere Chlor oder Brom, Nitro oder Carboxyl in Betracht kommen. Die Phenyl- oder Pyridylreste weisen dabei in der Regel 1 bis 3 Substituenten auf.

[0034] Es folgen beispielhafte Aufzählungen für die Reste in den Formeln II bis IV.

[0035] Reste L², L⁴, L⁵, L⁸, L⁹, L¹¹, L¹², L¹⁶, L¹⁶, L¹⁷, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁸, R⁸, R¹⁰, R¹¹, R¹² und R¹³ sind z.B. Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, Isobutyl, sec-Butyl, Pentyl, Isopentyl, Neopentyl, tert-Pentyl, Hexyl oder 2-Methylpentyl.

[0036] Reste L⁹ sind weiterhin z.B. Benzyl oder 1- oder 2-Phenylethyl.

[0037] Reste L², L⁸, L⁹ und L¹¹ sind weiterhin z.B. Methylthio, Ethylthio, Propylthio, Isopropylthio, Butylthio, Isobutylthio, Pentylthio, Hexylthio, Benzylthio oder 1- oder 2-Phenylethylthio.

[0038] Reste L² und L⁸ sind weiterhin z.B. Phenylthio, 2-Methylphenylthio, 2-Methoxyphenylthio oder 2-Chlorphenylthio.

[0039] Reste L², L⁸, L¹⁶, L¹⁷, R⁸ und R⁴ sind weiterhin z.B. Methoxy, Ethoxy, Propoxy, Isopropoxy, Butoxy, Isobutoxy, sec-Butoxy, Pentyloxy, Isopentyloxy, Neopentyloxy, tert-Pentyloxy, Hexyloxy oder 2-Methylpentylloxy.

[0040] Reste L⁶ sind, wie weiterhin auch Reste L², L⁸, L¹³, L¹⁴, L¹⁵, L¹⁶ und L¹⁷, z.B. Fluor, Chlor oder Brom.

[0041] Reste L⁷ sind, wie weiterhin auch Reste L¹, L², L⁸, L¹⁵, L¹⁶, L¹⁷, R¹⁰, R¹¹ und R¹², z.B. Methylsulfonyl, Ethylsulfonyl, Propylsulfonyl, Isopropylsulfonyl, Butylsulfonyl, Isobutylsulfonyl sec-Butylsulfonyl, Pentylsulfonyl, Isopentylsulfonyl, Neopentylsulfonyl, Hexylsulfonyl, Phenylsulfonyl, 2-Methylphenylsulfonyl, 2-Methoxyphenylsulfonyl oder 2-Chlorphenylsulfonyl.

[0042] Reste L³ sind, wie weiterhin auch Reste L⁶, L⁷, L⁸, L¹⁴, L¹⁶, L¹⁶ und L¹⁷, z.B. Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, Propoxycarbonyl, Isopropoxycarbonyl, Butoxycarbonyl, Isobutoxycarbonyl oder sec-Butoxycarbonyl.

[0043] Reste L¹⁵, L¹⁶ und L¹⁷ sind weiterhin z.B. 2-Phenoxyethoxycarbonyl, 2- oder 3-Phenoxypropoxycarbonyl, 2- oder 4-Phenoxybutoxycarbonyl, Phenylazo, 4-Nitrophenylazo oder 2,4-Dinitro-6-bromphenylazo.

[0044] Reste L² und L⁸ sind weiterhin z.B. 2-Methoxyethoxy, 2-Ethoxyethoxy, 2- oder 3-Methoxypropoxy, 2- oder 3-Ethoxypropoxy, 2- oder 4-Methoxybutoxy, 2- oder 4-Ethoxybutoxy, 5-Methoxypentyloxy, 5-Ethoxypentyloxy, 6-Methoxyhexyloxy, 6-Ethoxyhexyloxy, Benzyloxy oder 1- oder 2-Phenylethoxy.

[0045] Reste L¹¹ sind weiterhin z.B. Dimethylamino, Diethylamino, Dipropylamino, Diisopropylamino, Dibutylamino, Dipentylamino, Dihexylamino oder N-Methyl-N-ethylamino.

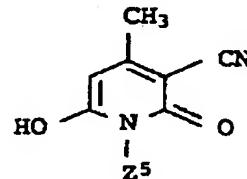
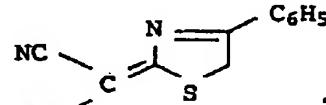
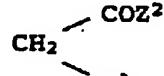
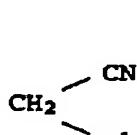
[0046] Reste L¹² sind weiterhin z.B. 2-Methoxycarbonylethylthio oder 2-Ethoxycarbonylethylthio.

[0047] Reste R¹, R², R¹¹, R¹² und R¹³ sind weiterhin z.B. Cyclopentyl, Cyclohexyl oder Cycloheptyl.

[0048] Reste L⁹ sind weiterhin z.B. Phenyl, 2-, 3- oder 4-Methylphenyl, 2,4-Dimethylphenyl, 2-, 3- oder 4-Methoxyphenyl, 2-, 3- oder 4-Chlorphenyl, 2- oder 3-Methylthienyl oder 2-, 3- oder 4-Methylpyridyl.

[0049] Reste L¹, L⁶ und L⁷ sind weiterhin z.B. Formyl, Acetyl, Propionyl, Butyryl, Pentanoyl oder Hexanoyl.

[0050] Wenn L¹ oder L⁷ für den Rest -CH=T stehen, worin T sich von einer CH-aciden Verbindung H₂T ableitet, können als CH-acide Verbindungen H₂T z.B. Verbindungen der Formel

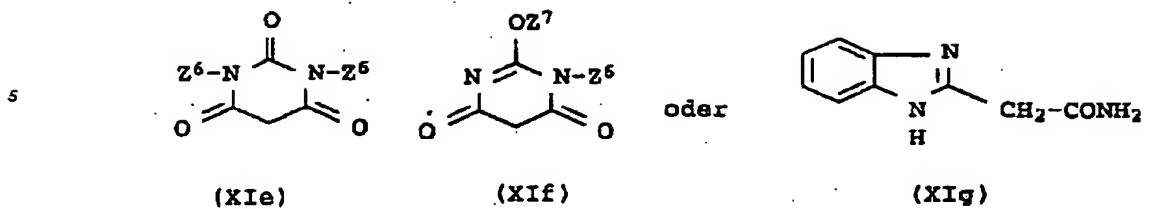


(XIa)

(XIb)

(XIc)

IIId



in Betracht kommen, wobei

15 Z^1 Cyano, Nitro, C_1 - C_4 -Alkanoyl, gegebenenfalls substituiertes Benzoyl, C_1 - C_4 -Alkylsulfonyl, gegebenenfalls substituiertes Phenylsulfonyl, C_1 - C_4 -Alkoxy carbonyl, C_3 - C_4 -Alkenyloxycarbonyl, Phenoxy carbonyl, Carbamoyl, C_1 - C_4 -Mono- oder Dialkyl carbamoyl, gegebenenfalls substituiertes Phenyl carbamoyl, gegebenenfalls substituiertes Phenyl, Benzthiazol-2-yl, Benzimidazol-2-yl, 5-Phenyl-1,3,4-thiadiazol-2-yl oder 2-Hydroxy chinoxin-3-yl,

20 Z^2 C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy oder C_3 - C_4 -Alkenyloxy,

25 Z^3 C_1 - C_4 -Alkoxy carbonyl, C_3 - C_4 -Alkenyloxycarbonyl, Phenyl carbamoyl oder Benzimidazol-2-yl,

30 Z^4 Cyano, C_1 - C_4 -Alkoxy carbonyl oder C_3 - C_4 -Alkenyloxycarbonyl,

35 Z^5 Wasserstoff oder C_1 - C_6 -Alkyl,

40 Z^6 Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkyl oder Phenyl und

45 Z^7 C_1 - C_4 -Alkyl bedeuten.

50 [0051] Dabei ist der Rest, der sich von Verbindungen der Formel Xla, Xlb oder Xlc ableitet, worin Z^1 Cyano, C_1 - C_4 -Alkanoyl, C_1 - C_4 -Alkoxy carbonyl oder C_3 - C_4 -Alkenyloxycarbonyl, Z^2 C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy oder C_3 - C_4 -Alkenyloxy, Z^3 C_1 - C_4 -Alkoxy carbonyl oder C_3 - C_4 -Alkenyloxycarbonyl und Z^4 Cyano bedeuten, hervorzuheben.

55 [0052] Besonders hervorzuheben ist dabei der Rest, der sich von Verbindungen der Formel Xla, Xlb oder Xlc ableitet, worin Z^1 Cyano, C_1 - C_4 -Alkoxy carbonyl oder C_3 - C_4 -Alkenyloxycarbonyl, Z^2 C_1 - C_4 -Alkoxy oder C_2 - C_4 -Alkenyloxy, Z^3 C_1 - C_4 -Alkoxy carbonyl oder C_3 - C_4 -Alkenyloxycarbonyl und Z^4 Cyano bedeuten.

[0053] Reste R^{10} , R^{11} und R^{12} sind weiterhin z.B. Heptyl, Octyl, 2-Ethylhexyl, Nonyl, Decyl, Undecyl, Dodecyl, 4,7-Dioxanonyl, 4,8-Dioxadecyl, 4,6-Dioxaundecyl, 3,6,9-Trioxaundecyl, 4,7,10-Trioxaundecyl oder 4,7,10-Trioxadecyl.

60 [0054] Reste R^1 , R^2 , R^{10} , R^{11} und R^{12} sind weiterhin z.B. 2-Methoxyethyl, 2-Ethoxyethyl, 2-Propoxyethyl, 2-Butoxyethyl, 2-Isobutoxyethyl, 2- oder 3-Methoxypropyl, 1-Methoxyprop-2-yl, 2- oder 3-Ethoxypropyl oder 2- oder 3-Propoxypropyl, 3,6-Doxaheptyl, 3,6-Dioxaoctyl, 4,7-Dioxaoctyl, 2-Hydroxyethyl, 3-Hydroxypropyl, 4-Hydroxybutyl, 2-Cyclohexyloxyethyl, 2- oder 3-Cyclohexyloxypropyl, 2- oder 4-Cyclohexyloxybutyl, 2-Phenoxyethyl, 2-Phenoxypropyl, 3-Phenoxypropyl, 4-Phenoxybutyl, 2-Methoxycarbonyl ethyl, 2-Ethoxycarbonyl ethyl, 2- oder 3-Methoxycarbonylpropyl, 2- oder 3-Ethoxycarbonylpropyl, 2- oder 3-Butoxycarbonylpropyl, 4-Methoxycarbonylbutyl, 4-Ethoxycarbonylbutyl, 2-Cyanoethyl, 2- oder 3-Cyano propyl, 4-Cyanobutyl, 2-Cyclohexyl ethyl, 2- oder 3-Cyclohexyl propyl, Benzyl, 1- oder 2-Phenylethyl, 2-Acetoxyethyl, 2-Propionyloxyethyl, 2- oder 3-Acetoxypropyl, Prop-2-en-1-yl, 2-Methyl-prop-2-en-1-yl, But-2-en-1-yl oder But-3-en-1-yl.

65 [0055] Wenn die Reste R^{11} und R^{12} zusammen mit dem sie verbindenden Stickstoffatom einen fünf- oder sechsgliedrigen gesättigten heterocyclischen Rest, der gegebenenfalls weitere Heteroatome enthält, bedeuten, so kommen dafür z.B. Pyrrolidinyl, Piperidinyl, Morpholinyl, Thiomorpholinyl, Thiomorpholinyl-S, S-dioxid, Piperazinyl oder N-(C_1 - C_4 -Alkyl)piperazinyl, wie N-Methyl- oder N-Ethylpiperazinyl, in Betracht.

70 [0056] Reste R^{10} , R^{11} und R^{12} sind weiterhin z.B. Formyl, Acetyl, Propionyl, Butyryl, Isobutyryl, Pentanoyl, Hexanoyl, Heptanoyl, Octanoyl, 2-Ethylhexanoyl, Benzoyl, 2-, 3- oder 4-Methylbenzoyl, 2-, 3- oder 4-Methoxybenzoyl oder 2-, 3- oder 4-Chlorbenzoyl.

75 [0057] Es folgen beispielhafte Aufzählungen für die Reste in den Formeln Va bis Vd.

80 [0058] Geeignete Reste A^1 und A^7 sind z.B. Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, Isobutyl, sec-Butyl, tert-Butyl, Pentyl, Isopentyl, Neopentyl, tert-Pentyl, Hexyl, 2-Methylpentyl, Heptyl, 1-Ethylpentyl, Octyl, 2-Ethylhexyl oder Isooctyl.

[0059] Reste A⁷ sind weiterhin z.B. 2-Methoxyethyl, 2-Ethoxyethyl, 2-Propoxyethyl, 2-Isopropoxyethyl, 2-Butoxyethyl, 2- oder 3-Methoxypropyl, 2- oder 3-Ethoxypropyl, 2- oder 3-Propoxypropyl, 2- oder 3-Butoxypropyl, 2- oder 4-Methoxybutyl, 2- oder 4-Ethoxybutyl, 2- oder 4-Propoxybutyl, 3,6-Dioxaheptyl, 3,6-Dioxaoctyl, 4,8-Dioxanonyl, 3,7-Dioxaoctyl, 3,7-Dioxanonyl, 4,7-Dioxaoctyl, 4,7-Dioxanonyl, 2- oder 4-Butoxybutyl, 4,8-Dioxadecyl, 3,6,9-Trioxadecyl oder 3,6,9-Trioxaundecyl.

[0060] Reste A¹ sind weiterhin z.B. Phenyl, 2-, 3- oder 4-Methylphenyl, 2-, 3- oder 4-Ethylphenyl, 2-, 3- oder 4-Propylphenyl, 2-, 3- oder 4-Isopropylphenyl, 2-, 3- oder 4-Butylphenyl, 2,4-Dimethylphenyl, 2-, 3- oder 4-Methoxyphenyl, 2-, 3- oder 4-Ethoxyphenyl, 2-, 3- oder 4-Isobutoxyphenyl oder 2,4-Dimethoxyphenyl.

[0061] Reste A⁴ sind z.B. Fluor, Chlor, Brom, 2-, 3- oder 4-Methoxyphenyl oder 2-, 3- oder 4-Ethoxyphenyl.

[0062] Reste G² sind z.B. Methylsulfamoyl, Ethylsulfamoyl, Propylsulfamoyl, Isopropylsulfamoyl, Butylsulfamoyl, Pentylsulfamoyl, Hexylsulfamoyl, Heptylsulfamoyl, Octylsulfamoyl oder 4-Oxahexylsulfamoyl.

[0063] Es folgen beispielhaft Aufzählungen für die Reste in den Formeln VIa bis VIc.

[0064] Geeignete Reste W¹, W² und W⁴ z.B. Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, Isobutyl, sec-Butyl oder tert-Butyl.

[0065] Reste W⁴ sind weiterhin z.B. Pentyl, Isopentyl, Neopentyl, tert-Pentyl, Hexyl, 2-Methylpentyl, Heptyl, 1-Ethylpentyl, Octyl, 2-Ethylhexyl oder Isooctyl.

[0066] Es folgen beispielhafte Aufzählungen für die Reste in den Formeln VIIa und VIIb.

[0067] Geeignete Reste Q¹, Q⁶, Q⁸, E¹, E², E³, E⁴, E⁵, E⁶, E⁷, E⁸ und E¹⁰ sind z.B. Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, Isobutyl, sec-Butyl oder tert-Butyl.

[0068] Reste Q¹, Q⁶, E¹, E², E³, E⁴, E⁵, E⁶, E⁷ und E⁸ sind weiterhin z.B. Pentyl, Isopentyl, Neopentyl, tert-Pentyl, Hexyl, 2-Methylpentyl, Heptyl, 1-Ethylpentyl, Octyl, 2-Ethylhexyl oder Isooctyl.

[0069] Reste Q¹, E² und E³ sind weiterhin z.B. Nonyl, Isononyl, Decyl, Isodecyl, Undecyl oder Dodecyl.

[0070] Reste Q¹ sind weiterhin z.B. Tridecyl, Isotridecyl, Tetradecyl, Pentadecyl, Hexadecyl, Heptadecyl, Octadecyl, Nonadecyl, Eicosyl (Die obigen Bezeichnungen Isooctyl, Isononyl, Isodecyl und Isotridecyl sind trivialbezeichnungen und stammen von den nach der Oxosynthese erhaltenen Alkoholen - vgl. dazu Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie, 4. Auflage, Band 7, Seiten 215 bis 217, sowie Band 11, Seiten 435 und 436.), 2-Methoxycarbonylethyl, Benzyl, 1- oder 2-Phenylethyl, 3-Benzoyloxypropyl, Phenoxyethyl, 6-Phenoxy-4-oxahexyl, 8-Phenoxy-4-oxaoctyl, 2-, 3- oder 4-Chlorphenyl oder 2-, 3- oder 4-Carboxyphenyl.

[0071] Reste Q¹ und E¹ sind weiterhin z.B. 2-Methoxyethyl, 2-Ethoxyethyl, 2-Propoxyethyl, 2-Isopropoxyethyl, 2-Butoxyethyl, 2- oder 3-Methoxypropyl, 2- oder 3-Ethoxypropyl, 2- oder 3-Propoxypropyl, 2- oder 3-Butoxypropyl, 2- oder 4-Methoxybutyl, 2- oder 4-Ethoxybutyl, 2- oder 4-Propoxybutyl, 3,6-Dioxaheptyl, 3,6-Dioxaoctyl, 4,8-Dioxanonyl, 3,7-Dioxaoctyl, 3,7-Dioxanonyl, 4,7-Dioxaoctyl, 4,7-Dioxanonyl, 2- oder 4-Butoxybutyl oder 4,8-Dioxadecyl.

[0072] Reste Q¹ sind weiterhin z.B. 3,6,9-Trioxadecyl, 3,6,9-Trioxaundecyl, 3,6,9-Trioxadodecyl, 3,6,9,12-Tetraoxatridecyl, 3,6,9,12-Tetraoxatetradecyl, 11-Oxahexadecyl, 13-Butyl-11-oxaheptadecyl oder 4,11-Dioxapentadecyl.

[0073] Reste Q³, E², E³ und E⁹ sind z.B. Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, Propoxycarbonyl, Isopropoxycarbonyl, Butoxycarbonyl, Isobutoxycarbonyl oder sec-Butoxycarbonyl.

[0074] Reste E⁹ sind weiterhin z.B. Mono- oder Dimethylcarbamoyl, Mono- oder Diethylcarbonyl, Mono- oder Dipropylcarbamoyl, Mono- oder Diisopropylcarbonyl, Mono- oder Dibutylcarbamoyl oder N-Methyl-N-butylcarbamoyl.

[0075] Reste E⁷, E⁸ und E¹⁰ sind weiterhin z.B. Methoxy, Ethoxy, Propoxy, Isopropoxy, Butoxy, Isobutoxy oder sec-Butoxy.

[0076] Reste E¹⁰ sind weiterhin z.B. Methylthio, Ethylthio, Propylthio, Isopropylthio, Butylthio, Isobutylthio oder sec-Butylthio.

[0077] Reste Q¹, E², E³ und E¹⁰ sind weiterhin z.B. Phenyl, 2-, 3- oder 4-Methylphenyl, 2-, 3- oder 4-Ethylphenyl, 2-, 3- oder 4-Propylphenyl, 2-, 3- oder 4-Isopropylphenyl, 2-, 3- oder 4-Butylphenyl, 2,4-Dimethylphenyl, 2-, 3- oder 4-Methoxyphenyl, 2-, 3- oder 4-Ethoxyphenyl, 2-, 3- oder 4-Isobutoxyphenyl oder 2,4-Dimethoxyphenyl.

[0078] Reste Q¹, E² und E³ sind weiterhin z.B. 2-Hydroxyethyl, 2- oder 3-Hydroxypropyl, 2-Cyanoethyl, 2- oder 3-Cyanopropyl, 2-Acetoxyethyl, 2- oder 3-Acetoxypropyl, 2-Isobutyryloxyethyl, 2- oder 3-Isobutyryloxypropyl, 2-Methoxycarbonylethyl, 2- oder 3-Methoxycarbonylpropyl, 2-Ethoxycarbonylethyl, 2- oder 3-Ethoxycarbonylpropyl, 2-Methoxycarbonyloxyethyl, 2- oder 3-Methoxycarbonyloxypropyl, 2-Ethoxycarbonyloxyethyl, 2- oder 3-Ethoxycarbonyloxypropyl, 2-Butoxycarbonyloxyethyl, 2- oder 3-Butoxycarbonyloxypropyl, 2-(2-Phenylethoxycarbonyloxy)ethyl, 2- oder 3-(2-Phenylethoxycarbonyloxy)propyl, 2- (2-Ethoxethoxycarbonyloxy)ethyl oder 2- oder 3-(2-Ethoxethoxycarbonyloxy)propyl.

[0079] Reste E² und E³ sind weiterhin z.B. Pyridyl, 2-, 3- oder 4-Methylpyridyl, 2-, 3- oder 4-Methoxypyridyl, Formyl, Acetyl, Propionyl, Butyryl, Isobutyryl, Pentanoyl, Hexanoyl, Heptanoyl, Octanoyl, 2-Ethylhexanoyl, Methylsulfonyl, Ethylsulfonyl, Propylsulfonyl, Isopropylsulfonyl, Butylsulfonyl, Cyclopentylsulfonyl, Cyclohexylsulfonyl, Cycloheptylsulfonyl, Phenylsulfonyl, Tolylsulfonyl, Pyridylsulfonyl, Benzoyl, 2-, 3- oder 4-Methylbenzoyl, 2-, 3- oder 4-Methoxybenzoyl, Thien-2-ylcarbonyl, Thien-3-ylcarbonyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl oder Cycloheptyl.

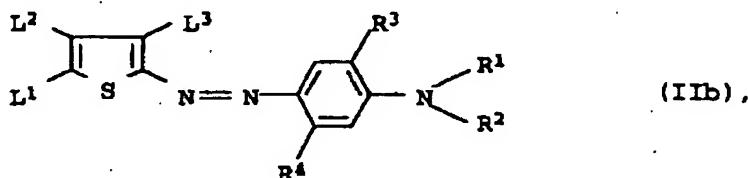
[0080] Wenn E² und E³ oder E⁴ und E⁵ zusammen mit dem sie verbindenden Stickstoffatom einen 5- oder 6-gliedrigen gesättigten heterocyclischen Rest, der gegebenenfalls weitere Heteroatome aufweist, bedeuten, so können dafür

z.B. Pyrrolidinyl, Piperidinyl, Morpholinyl, Piperazinyl oder N-(C₁-C₄-Alkyl)piperazinyl in Betracht kommen.

[0081] Besonders geeignete Monoazofarbstoffe sind solche der Formel IIa, in der D¹ einen Rest der Formel IIIb bedeutet.

[0082] Besonders geeignete Monoazofarbstoffe sind weiterhin solche der Formel IIa, in der K¹ einen Rest der Formel IVa oder IVd bedeutet.

[0083] Besonders hervorzuheben sind Monoazofarbstoffe der Formel IIb



in der

20 L¹ Nitro, Cyano, C₁-C₆-Alkanoyl oder einen Rest der Formel -CH=T, worin T die Bedeutung eines Restes einer CH-aciden Verbindung besitzt,

L² C₁-C₆-Alkyl, Halogen, gegebenenfalls durch Phenyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes C₁-C₆-Alkoxy,

25 L³ Cyano, C₁-C₄-Alkoxy carbonyl oder Nitro,

R¹ und R² unabhängig voneinander jeweils Wasserstoff, gegebenenfalls substituiertes C₁-C₆-Alkyl, das durch 1 oder 2 Sauerstoffatome in Etherfunktion unterbrochen sein kann, oder C₃-C₆-Alkenyl,

30 R³ Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl oder C₁-C₆-Alkoxy und

R⁴ Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Alkylsulfonylamino oder gegebenenfalls substituiertes C₁-C₆-Alkanoylamino bedeuten.

35 [0084] Besonders geeignete Methin- oder Azamethinfarbstoffe gehorchen der Formel VIIa oder VIIb, worin R⁵ Methyl bedeutet.

[0085] Besonders geeignete Methin- oder Azamethinfarbstoffe gehorchen weiterhin der Formel VIIa oder VIIb, worin Q⁵ Cyano bedeutet.

40 [0086] Besonders geeignete Methin- oder Azamethinfarbstoffe gehorchen weiterhin der Formel VIIa oder VIIb, worin Q⁴ Sauerstoff bedeutet.

[0087] Besonders geeignete Azamethinfarbstoffe gehorchen weiterhin der Formel VII, in der X Stickstoff bedeutet.

[0088] Besonders geeignete Methinfarbstoffe gehorchen weiterhin der Formel VII, in der X CH bedeutet.

[0089] Besonders geeignete Methin- oder Azamethinfarbstoffe gehorchen weiterhin der Formel VIIa oder VIIb, worin Q² einen Rest aus der Pyrrol-, Thiazol-, oder Thiophenreihe bedeutet.

45 [0090] Besonders geeignete Methin- oder Azamethinfarbstoffe gehorchen weiterhin der Formel VIIa, worin Q¹ C₁-C₁₂-Alkyl, das gegebenenfalls durch C₁-C₆-Alkanoyloxy, C₁-C₆-Alkoxy carbonyl, deren Alkylkette jeweils durch 1 oder 2 Sauerstoffatome in Etherfunktion unterbrochen sein kann, Phenyl oder C₁-C₄-Alkylphenyl substituiert ist und durch 1 oder 2 Sauerstoffatome in Etherfunktion unterbrochen sein kann, bedeutet.

50 [0091] Besonders geeignete Methin- oder Azamethinfarbstoffe gehorchen weiterhin der Formel VIIb, worin Q⁶ einen Rest der Formel NE²E³ bedeutet, wobei E² und E³ unabhängig voneinander jeweils für gegebenenfalls substituiertes C₁-C₁₂-Alkanoyl oder gegebenenfalls substituiertes Benzoyl oder E² auch für Wasserstoff stehen.

[0092] Besonders hervorzuheben sind Methin- oder Azamethinfarbstoffe der Formel VIIb, worin Q⁶ einen Rest der Formel NE²E³ bedeutet, wobei E² und E³ unabhängig voneinander jeweils für C₁-C₆-Alkanoyl oder Benzoyl oder E² auch für Wasserstoff stehen.

55 [0093] Weiterhin besonders hervorzuheben sind Methin- oder Azamethinfarbstoffe der Formel VIIa, worin Q¹ Alkyl, Alkoxyalkyl, Alkanoyloxyalkyl oder Alkoxy carbonylalkyl, wobei diese Reste jeweils bis zu 12 Kohlenstoffatome aufweisen, gegebenenfalls durch Methyl substituiertes Benzyl oder gegebenenfalls durch Methyl substituiertes Phenyl bedeutet.

[0094] Weiterhin besonders hervorzuheben sind Methin- oder Azamethinfarbstoffe der Formel VIIa oder VIIb, worin Q² einen Rest der obengenannten Formel VIIa oder VIIc, dabei insbesondere VIIa, bedeutet, wobei

5 E⁴ und E⁵ unabhängig voneinander für Alkyl, Alkoxyalkyl, Alkanoyloxyalkyl oder Alkoxy carbonylalkyl, wobei diese Reste jeweils bis zu 12 Kohlenstoffatome aufweisen, Wasserstoff, gegebenenfalls durch Methyl substituiertes Benzyl oder gegebenenfalls durch Methyl substituiertes Phenyl,

10 E⁶ für Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, gegebenenfalls durch C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Phenyl, Benzyl oder Thienyl,

15 E⁹ für Cyano,

E¹⁰ für Halogen, Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, gegebenenfalls durch C₁-C₄-Alkyl substituiertes Phenyl oder Thienyl und

20 n für O stehen.

[0095] Besonders geeignete Chinophthalonfarbstoffe gehorchen der Formel IX in der G⁴ Wasserstoff oder Brom bedeutet.

20 [0096] Die Monoazofarbstoffe der Formel IIa sind an sich bekannt und in großer Zahl beschrieben, z.B. in K. Venkataraman 'The Chemistry of Synthetic Dyes', Vol. VI, Academic Press, New York, London, 1972, oder in der EP-A-201 896.

25 [0097] Die Anthrachinonfarbstoffe der Formel Va bis Vc sind ebenfalls an sich bekannt und z.B. in D.R. Waring, G. Hallas "The Chemistry and Application of Dyes", Seiten 107 bis 118, Plenum Press, New York, London, 1990, beschrieben.

[0098] Die Cumarinfarbstoffe der Formel VIa bis VIc sind ebenfalls an sich bekannt und z.B. in Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie, 4. Auflage, Band 17, Seite 469, beschrieben.

[0099] Die Methin- oder Azamethinfarbstoffe der Formel VIIa und VIIb sind ebenfalls an sich bekannt und z.B. in der US-A-5 079 365 sowie WO-A-9219684 beschrieben.

30 [0100] Die Chinophthalonfarbstoffe der Formel IX sind ebenfalls an sich bekannt und z.B. in der EP-83 553 beschrieben.

[0101] Der Nitrofarbstoff der Formel X ist unter der Bezeichnung C.I. Disperse Yellow 42 (10 338) gebräuchlich.

[0102] Geeignete Farbstoffe, die Carboxyl- und/oder Sulfonsäuregruppen aufweisen, werden im folgenden näher beschrieben. Dabei handelt es sich insbesondere um Azo- oder Anthrachinonfarbstoffe.

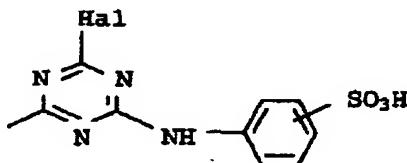
35 [0103] Bei den Azofarbstoffen sind Mono- oder Disazofarbstoffe, die auch metallisiert sein können, hervorzuheben, insbesondere solche, die 1 bis 6 Carboxyl- und/oder Sulfonsäuregruppen aufweisen.

[0104] Wichtige Azofarbstoffe sind z.B. solche, deren Diazokomponente sich von einem Anilin- oder Aminonaphthalin ableitet.

40 [0105] Wichtige Azofarbstoffe sind weiterhin z.B. solche, deren Kupplungskomponente sich von einem Anilin-, Naphthalin-, Pyrazolon, Aminopyrazol, Diaminopyridin, Pyridon oder Acylacetarylid ableitet.

[0106] Zu nennen sind beispielsweise metallfreie oder metallisierte (Metallkomplexe) Azofarbstoffe aus der Phenyl-azo-naphthalin-, Phenyl-azo-1-phenyipyrazol-5-on-, Phenyl-azo-benzol-, Naphthyl-azo-benzol-, Phenyl-azo-amino-naphthalin-, Naphthyl-azo-naphthalin-, Naphthyl-azo-1-phenyipyrazol-5-on-, Phenyl-azo-pyridon-, Phenyl-azo-amino-pyridin-, Naphthyl-azo-pyridon-, Naphthyl-azo-aminopyridin- oder Stilbyl-azo-benzolreihe.

45 [0107] Die Azofarbstoffe können zusätzlich auch noch eine reaktive Gruppe, z.B. den Rest der Formel



55 aufweisen, der über eine gegebenenfalls substituierte Aminogruppe entweder an die Diazo- oder Kupplungskomponente geknüpft ist.

[0108] Von besonderer Bedeutung sind Azofarbstoffe der Formel IIc

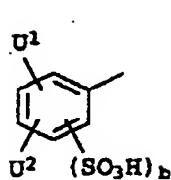
D²-N=N-K²

(IIc),

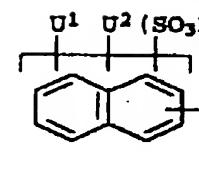
in der D² für einen Rest der Formel

5

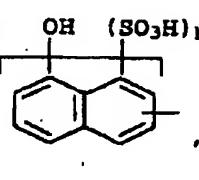
10



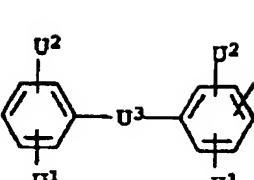
(XIIa)



(XIIb)



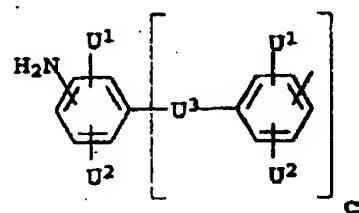
(XIIc)



(XIID)

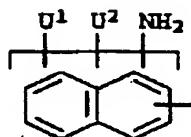
15

20



(XIIe)

oder



(XIIIf)

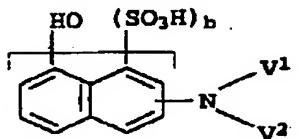
25

30 und

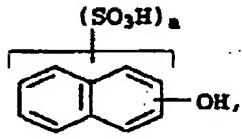
K² für einen Rest der Formel

35

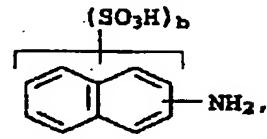
40



(XIIIA)



(XIIIB)

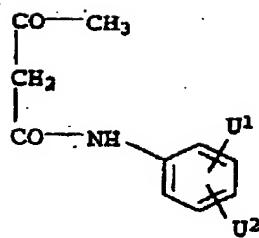
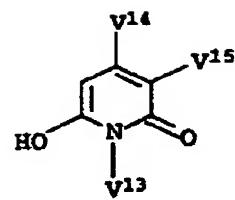
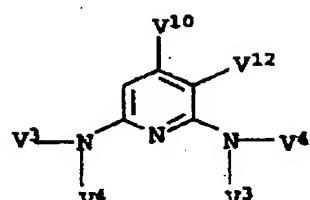
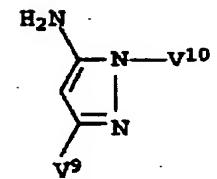
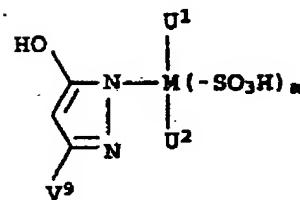
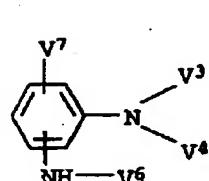
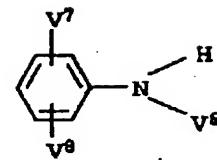
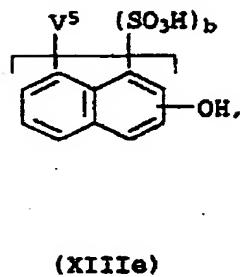
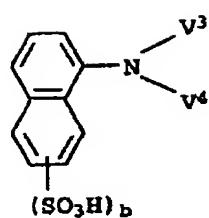


(XIIIC)

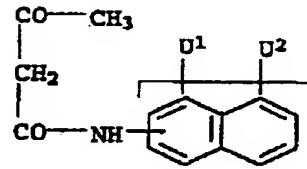
45

50

55



oder



55 stehen, worin

a 0, 1, 2 oder 3,

- b 0, 1 oder 2,
- c 0 oder 1,
- 5 U¹ Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Methoxy, Ethoxy, Acetyl, Cyano, Carboxyl, Hydroxysulfonyl, C₁-C₄-Alkoxy carbonyl, Hydroxy, Carbamoyl, C₁-C₄-Mono- oder Dialkylcarbamoyl, Fluor, Chlor, Brom oder Trifluormethyl,
- 10 U² Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Methoxy, Ethoxy, Cyano, Carboxyl, Hydroxysulfonyl, Acetyl amino, C₁-C₄-Alkoxy carbonyl, Carbamoyl, C₁-C₄-Mono- oder Dialkylcarbamoyl, Fluor, Chlor, Nitro, Sulfamoyl, C₁-C₄-Mono- oder Dialkylsulfamoyl, C₁-C₄-Alkylsulfonyl, Phenylsulfonyl oder Phenoxy,
- 15 U³ eine direkte Bindung, Sauerstoff, Schwefel oder die Gruppe -NHCO-, NH-CO-NH-, -CONH-, -CO-, -NSO₂-, -SO₂NH-, -SO₂-, -CH=CH-, -CH₂CH₂-, -CH₂-, -NH-, oder -N=N-,
- 20 V¹ Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl,
- V² Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl oder Phenyl, das durch C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Chlor, Brom oder Hydroxysulfonyl substituiert sein kann,
- 25 V³ Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl, das durch Hydroxy, Cyano, Carboxyl, Hydroxysulfonyl, Sulfato, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl oder Acetoxy substituiert sein kann,
- V⁴ Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, das durch Hydroxy, Cyano, Carboxyl, Hydroxysulfonyl, Sulfato, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl oder Acetoxy substituiert sein kann, Benzyl oder Phenyl, das durch C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Chlor oder Hydroxysulfonyl substituiert sein kann,
- 30 V⁵ C₁-C₆-Alkylureido, Phenylureido, das durch Chlor, Methyl, Methoxy, Nitro, Hydroxysulfonyl oder Carboxyl substituiert sein kann, C₁-C₆-Alkanoyl amino, das durch Hydroxysulfonyl oder Chlor substituiert sein kann, Cyclohexanoyl amino, Benzoyl amino, das durch Chlor, Methyl, Methoxy, Nitro, Hydroxysulfonyl oder Carboxyl substituiert sein kann, oder Hydroxy,
- V⁶ Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, das durch Phenyl, C₁-C₄-Alkoxy, Hydroxy, Phenoxy oder C₁-C₄-Alkanoyloxy substituiert sein kann, C₆-C₇-Cycloalkyl, Hydroxysulfonylphenyl, C₁-C₄-Alkanoyl, Carbamoyl, C₁-C₄-Mono- oder Dialkylcarbamoyl, Phenylcarbamoyl oder Cyclohexylcarbamoyl,
- 35 V⁷ Methoxy, Ethoxy, Chlor, Brom, Hydroxysulfonyl, Acetyl amino, Amino, Ureido, Methylsulfonyl amino, Ethylsulfonyl amino, Dimethylaminosulfonyl amino, Methyl amino, Ethyl amino, Dimethyl amino oder Diethyl amino,
- V⁸ Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Methoxy, Ethoxy, Hydroxysulfonyl, Chlor oder Brom,
- 40 M den Rest eines Benzol- oder Naphthalinrings,
- V⁹ Methyl, Carboxyl, C₁-C₄-Alkoxy carbonyl oder Phenyl,
- 45 V¹⁰ C₁-C₄-Alkyl, Cyclohexyl, Benzyl oder Phenyl, das gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Methoxy, Nitro, Hydroxysulfonyl, Carboxyl, Acetyl, Acetyl amino, Methylsulfonyl, Sulfamoyl oder Carbamoyl substituiert ist,
- V¹¹ Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl, das durch Methoxy, Ethoxy oder Cyano substituiert sein kann,
- 50 V¹² Wasserstoff, Methyl, Hydroxysulfonylmethyl, Hydroxysulfonyl, Cyano oder Carbamoyl,
- V¹³ Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, das durch Phenyl, Hydroxysulfonylphenyl, Hydroxy, Amino, Methoxy, Ethoxy, Carboxyl, Hydroxysulfonyl, Acetyl amino, Benzoyl amino oder Cyano substituiert sein kann, Cyclohexyl, Phenyl, das gegebenenfalls durch Carboxyl, Hydroxysulfonyl, Benzoyl amino, Acetyl amino, Methyl, Methoxy, Cyano oder Chlor substituiert ist, oder Amino, das durch Phenyl, C₁-C₄-Alkyl, Acetyl oder Benzoyl substituiert ist,
- 55 V¹⁴ C₁-C₄-Alkyl, Phenyl, Hydroxy, Cyano, Acetyl, Benzoyl, Carboxyl, Methoxycarbonyl, Carbamoyl oder Hydroxysulfonylmethyl und

V15 Wasserstoff, Chlor, Brom, Acetylarnino, Amino, Nitro, Hydroxysulfonyl, Sulfamoyl, Methylsulfonyl, Phenylsulfonyl, Carboxyl, Methoxycarbonyl, Acetyl, Benzoyl, Carbamoyl, Cyano oder Hydroxysulfonylmethyl bedeuten,

mit der Maßgabe, daß mindestens eine Carboxyl- und/oder Sulfonsäuregruppe im Molekül vorhanden ist.

5 [0109] Aromatische Amine, die sich als Diazokomponenten eignen und sich von der Formel XIa, XIb, XIc oder XIId ableiten, sind beispielsweise Anilin, 2-Methoxyanilin, 2-Methylanilin, 4-Chlor-2-aminoanisol, 4-Methylanilin, 4-Methoxyanilin, 2-Methoxy-5-methylanilin, 2,5-Dimethoxyanilin, 2,5-Dimethylanilin, 2,4-Dimethylanilin, 2,5-Diethoxyanilin, 2-Chloranilin, 3-Chloranilin, 4-Chloranilin, 2,5-Dichloranilin, 4-Chlor-2-nitroanilin, 4-Chlor-2-methylanilin, 3-Chlor-2-methylanilin, 4-Chlor-2-aminotoluol, 4-Phenylsulfonylanilin, 2-Ethoxy-1-naphthylamin, 1-Naphthylamin, 2-Naphthylamin, 4-Methylsulfonylanilin, 2,4-Dichloranilin-5-carbonsäure, 2-Aminobenzoësäure, 4-Aminobenzoësäure, 3-Aminobenzoësäure, 3-Chloranilin-6-carbonsäure, Anilin-2- oder -3- oder -4-sulfonsäure, Anilin-2,5-disulfonsäure, Anilin-2,4-disulfonsäure, Anilin-3,5-disulfonsäure, 2-Aminotoluol-4-sulfonsäure, 2-Aminoanisol-5-sulfonsäure, 2-Ethoxyanilin-5-sulfonsäure, 2-Ethoxyanilin-4-sulfonsäure, 4-Hydroxysulfonyl-2-aminobenzoësäure, 2,5-Dimethoxyanilin-4-sulfonsäure, 2,4-Dimethoxyanilin-5-sulfonsäure, 2-Methoxy-5-methylanilin-4-sulfonsäure, 4-Aminoanisol-3-sulfonsäure, 4-Aminotoluol-3-sulfonsäure, 2-Aminotoluol-5-sulfonsäure, 2-Chloranilin-4-sulfonsäure, 2-Chloranilin-5-sulfonsäure, 2-Bromanilin-4-sulfonsäure, 2,6-Dichloranilin-4-sulfonsäure, 2,6-Dimethylanilin-3- oder -4-sulfonsäure, 3-Acetylarnoanilin-6-sulfonsäure, 4-Acetylarninoanilin-2-sulfonysäure, 1-Aminonaphthalin-3-, -4-, -5-, -6- oder -7-sulfonsäure, 1-Aminonaphthalin-3,7-disulfonsäure, 1-Aminonaphthalin-3,6,8-trisulfonsäure, 1-Aminonaphthalin-4,6,8-trisulfonsäure, 2-Naphthylamin-5-, -6- oder -8-sulfonsäure, 2-Aminonaphthalin-3, 6, 8-trisulfonsäure, 2-Aminonaphthalin-6,8-disulfonsäure, 2-Aminonaphthalin-1,6-disulfonsäure, 2-Aminonaphthalin-1-sulfonsäure, 2-Aminonaphthalin-1,5-disulfonsäure, 2-Aminonaphthalin-3, 6-disulfonsäure, 2-Aminonaphthalin-4,8-disulfonsäure, 2-Aminophenol-4-sulfonsäure, 2-Aminophenol-5-sulfonsäure, 3-Aminophenol-6-sulfonsäure, 1-Hydroxy-2-aminonaphthalin-5,8- oder -4,6-disulfonsäure, 4-Aminodiphenylamin, 4-Amino-4'-methoxydiphenylamin, 4-Amino-4'-methoxydiphenylamin-3-sulfonsäure, 4-(2'-Methylphenylazo)-2-methylanilin, 4-Aminoacebenzol, 4'-Nitrophenylazo-1-aminonaphthalin, 4-(6'-Hydroxysulfonylnaphthylazo)-1-aminonaphthalin, 4-(2',5'-Dihydroxysulfonylphenylazo)-1-aminonaphthalin, 4'-Amino-3'-methyl-3-nitrobenzophenon, 4-Aminobenzophenon, 4-(4'-Aminophenylazo)benzolsulfonsäure, 4-(4'-Amino-2'- oder 3'-methoxyphenylazo)benzolsulfonsäure oder 2-Ethoxy-1-naphthylamin-6-sulfonsäure.

10 [0110] Aromatische Diamine, die sich als Tetrazokomponenten eignen und sich von der Formel XIle oder XIIf ableiten, sind beispielsweise 1,3-Diaminobenzol, 1,3-Diaminobenzol-4-sulfonsäure, 1,4-Diaminobenzol, 1,4-Diaminobenzol-2-sulfonsäure, 1,4-Diamino-2-methylbenzol, 1,4-Diamino-2-methoxybenzol, 1,3-Diamino-4-methylbenzol, 1,3-Diaminobenzol-5-sulfonsäure, 1,3-Diamino-5-methylbenzol, 1,6-Diaminonaphthalin-4-sulfonsäure, 2,6-Diaminonaphthalin-4,8-disulfonsäure, 3,3'-Diaminodiphenylsulfon, 4,4'-Diaminodiphenylsulfon, 4,4'-Diaminostilben-2,2'-disulfonsäure, 2,7'-Diaminodiphenylsulfon, 2,7'-Diaminodiphenylsulfon-4,5-disulfonsäure, 4,4'-Diaminobenzophenon, 4,4'-Diamino-3,3'-dinitrobenzophenon, 3,3'-Diamino-4,4'-dichlorbenzophenon, 4,4'- oder 3,3'-Diaminodiphenyl, 4,4'-Diamino-3,3'-dimethoxy-, -3,3'-dimethyl-, -2,2'-dimethyl-, -2,2'-dichlor- oder -3,3'-diethoxydiphenyl, 4,4'-Diamino-3,3'-dimethyl-, -3,3'-dimethoxy oder -2,2'-dimethoxydiphenyl-6,6'-disulfonsäure, 4,4'-Diamino-2,2', 5,5'-tetrachlor-diphenyl, 4,4'-Diamino-3,3'-dinitrophenyl, 4,4'-Diamino-2,2'-dichlor-5,5'-dimethoxydiphenyl, 4,4'-Diaminodiphenyl-2,2'- oder -3,3'-dicarbonsäure, 4,4'-Diamino-3,3'-dimethylidiphenyl-5,5'-disulfonsäure, 4,4'-Diamino-2-nitrodiphenyl, 4,4'-Diamino-3-ethoxy- oder -3-hydroxysulfonyldiphenyl, 4,4'-Diamino-3,3'-dimethylidiphenyl-5-sulfonsäure, 4,4'-Diaminodiphenylmethan, 4,4'-Diamino-3,3'-dimethyldiphenylmethan, 4,4'-Diamino-2,2', 3,3'-tetramethylidiphenylmethan, 4,4'-Diaminodiphenylethan, 4,4'-Diaminostilben oder 4,4'-Diaminodiphenylmethan-3,3'-dicarbonsäure.

15 [0111] Reste K² sind z.B. Aniline, wie o- oder m-Toluidin, o- oder m-Anisidin, Kresidin, 2,5-Dimethylanilin, 2,5-Dimethoxyanilin, m-Aminoacetanilid, 3-Amino-4-methoxyacetanilid, 3-Amino-4-methylacetanilid, m-Aminophenylharnstoff, N-Methylanilin, N-Methyl-m-toluidin, N-Ethylanilin, N-Ethyl-m-toluidin, N-(2-Hydroxyethyl)anilin oder N-(2-Hydroxyethyl)-m-toluidin.

20 [0112] Reste K² sind weiterhin z.B. Naphtholsulfonsäuren, wie 1-Naphthol-3-sulfonsäure, 1-Naphthol-4-sulfonsäure, 1-Naphthol-5-sulfonsäure, 1-Naphthol-8-sulfonsäure, 1-Naphthol-3,6-disulfonsäure, 1-Naphthol-3,8-disulfonsäure, 2-Naphthol-5-sulfonsäure, 2-Naphthol-6-sulfonsäure, 2-Naphthol-7-sulfonsäure, 2-Naphthol-8-sulfonsäure, 2-Naphthol-3,6-disulfonsäure, 2-Naphthol-6,8-disulfonsäure, 2-Naphthol-3,6,8-trisulfonsäure, 1,8-Dihydroxynaphthalin-3,6-disulfonsäure, 2,6-Dihydroxynaphthalin-8-sulfonsäure oder 2,8-Dihydroxynaphthalin-6-sulfonsäure.

25 [0113] Reste K² sind weiterhin z.B. Naphthylamine, wie 1-Naphthylamin, N-Phenyl-1-naphthylamin, N-Ethyl-1-naphthylamin, N-Phenyl-2-naphthylamin, 1-Naphthol, 2-Naphthol, 1,5-Dihydroxynaphthalin, 1,6-Dihydroxynaphthalin, 1,7-Dihydroxynaphthalin oder 2,7-Dihydroxynaphthalin.

30 [0114] Reste K² sind weiterhin z.B. Aminonaphtholsulfonsäuren, wie 1-Naphthylamin-6-sulfonsäure, 1-Naphthylamin-7-sulfonsäure, 1-Naphthylamin-8-sulfonsäure, 2-Naphthylamin-3,6-disulfonsäure, 2-Naphthylamin-5,7-disulfonsäure oder 2-Naphthylamin-6,8-disulfonsäure.

35 [0115] Reste K² sind weiterhin z.B. Aminonaphtholsulfonsäuren, wie 1-Amino-5-hydroxynaphthalin-7-sulfonsäure,

1-Amino-8-hydroxynaphthalin-4-sulfonsäure, 1-Amino-8-hydroxynaphthalin-2,4-disulfonsäure, 1-Amino-8-hydroxynaphthalin-3,6-disulfonsäure, 1-Amino-8-hydroxynaphthalin-4,6-disulfonsäure, 2-Amino-5-hydroxynaphthalin-7-sulfonsäure, 2-Amino-8-hydroxynaphthalin-6-sulfonsäure, 2-Amino-8-hydroxynaphthalin-3,6-disulfonsäure, 2-Amino-5-hydroxynaphthalin-1,7-disulfonsäure, 1-Acetylamino-8-hydroxynaphthalin-3,6-disulfonsäure, 1-Benzoylamino-8-hydroxynaphthalin-3,6-disulfonsäure, 1-Acetylamino-8-hydroxynaphthalin-4,6-disulfonsäure, 1-Benzoylamino-8-hydroxynaphthalin-4,6-disulfonsäure, 1-Acetylamino-5-hydroxynaphthalin-7-sulfonsäure, 2-Methylamino-8-hydroxynaphthalin-6-sulfonsäure, 2-Methylamino-8-hydroxynaphthalin-6-sulfonsäure oder 2-(3'- oder 4'-Hydroxysulfonylphenyl)amino-8-hydroxynaphthalin-6-sulfonsäure.

[0116] Reste K² sind weiterhin z.B. Pyrazolone, wie 1-Phenyl-, 1-(2'-Chlorphenyl)-, 1-(2'-Methoxyphenyl)-, 1-(1',5'-Dichlorphenyl)-, 1-(2',6'-Dichlorphenyl)-, 1-(2'-Methyl-6'-chlorphenyl)-, 1-(2'-Methoxy-5'-hydroxysulfonylphenyl)-, 1-(2',5'-Dihydroxysulfonylphenyl)-, 1-(2'-Carboxyphenyl)-, 1-(3'-Hydroxysulfonylphenyl)-, 1-(4'-Hydroxysulfonylphenyl)- oder 1-(3'-Sulfamoylphenyl)-3-carboxyprazol-5-on, 1-(3'- oder 4'-Hydroxysulfonylphenyl)-, 1-(2'-Chlor-4'- oder -5'-hydroxysulfonylphenyl)-, 1-(2'-Methyl-4'-hydroxysulfonylphenyl)-, 1-(2',5'-Dichlorphenyl)-, 1-(4',8'-Dihydroxysulfonyl-1-naphthyl)-, 1-(6'-Hydroxysulfonylnaphth-1-yl)-3-methylprazol-5-on, 1-Phenylprazol-5-on-3-carbonsäureethylester, Pyrazol-5-on-3-carbonsäureethylester oder Pyrazol-5-on-3-carbonsäure.

[0117] Reste K² sind weiterhin z.B. Aminopyrazole, wie 1-Methyl-, 1-Ethyl-, 1-Propyl-, 1-Butyl-, 1-Cyclohexyl-, 1-Benzyl- oder 1-Phenyl-5-aminopyrazol, 1-(4'-Chlorphenyl)- oder 1-(4'-Methylphenyl)-5-aminopyrazol oder 1-Phenyl-3-methyl-5-aminopyrazol.

[0118] Reste K² sind weiterhin z.B. Pyridone, wie 1-Ethyl-2-hydroxy-4-methyl-5-carbamoylpyrid-6-on, 1-(2'-Hydroxyethyl)-2-hydroxy-4-methyl-5-carbamoylpyrid-6-on, 1-Phenyl-2-hydroxy-4-methyl-5-carbamoylpyrid-6-on, 1-Ethyl-2-hydroxy-4-methyl-5-cyanopyrid-6-on, 1-Ethyl-2-hydroxy-4-methyl-5-hydroxysulfonylmethylpyrid-6-on, 1-Methyl-2-hydroxy-4-methyl-5-cyanopyrid-6-on, 1-Methyl-2-hydroxy-5-acetylpyrid-6-on, 1,4-Dimethyl-2-hydroxy-5-cyanopyrid-6-on, 1,4-Dimethyl-5-carbamoylpyrid-6-on, 2,6-Dihydroxy-4-ethyl-5-cyanopyridin, 2,6-Dihydroxy-4-ethyl-5-carbamoylpyridin, 1-Ethyl-2-hydroxy-4-methyl-5-hydroxysulfonylmethylpyrid-6-on, 1-Methyl-2-hydroxy-4-methyl-5-methylsulfonylpyrid-6-on oder 1-Carboxymethyl-2-hydroxy-4-ethyl-5-phenylsulfonylpyrid-6-on.

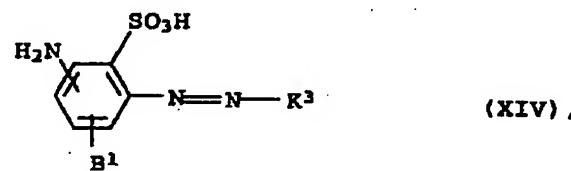
[0119] Anstelle der Azofarbstoffe der Formel IIc können im erfundungsgemäßen Verfahren auch die entsprechenden Metallkomplexfarbstoffe zur Anwendung gelangen.

[0120] Als komplexierende Metalle kommen dabei insbesondere Kupfer, Kobalt, Chrom, Nickel oder Eisen in Betracht, wobei Kupfer, Kobalt oder Chrom bevorzugt sind. Besonders zu nennen sind symmetrische oder unsymmetrische 1:1- oder 1:2-Chromkomplexe. Dabei befinden sich die metallisierten Gruppen in den vorstehend genannten Azofarbstoffen vorzugsweise jeweils in ortho-Stellung zur Azogruppe, z.B. in Form von o,o-Dihydroxy-, o-Hydroxy-o'-carboxy-, o-Carboxy-o'-amino- oder o-Hydroxy-o'-amino-azogrupplungen.

[0121] Bevorzugt sind Farbstoffe der Formel IIc, in der D² für einen Rest der Formel XIa, XIb, XIc, XIId, XIle oder XIIf steht, worin U¹ Wasserstoff, Methyl, Methoxy, Carboxyl, Hydroxysulfonyl, Hydroxy oder Chlor, U² Wasserstoff, Methyl, Methoxy, Carboxyl, Hydroxysulfonyl, Acetylamino oder Chlor und U³ die Gruppe -CO-, -SO₂-, -CH=CH-, -CH₂-CH₂-,-CH₂- oder -N=N- bedeuten.

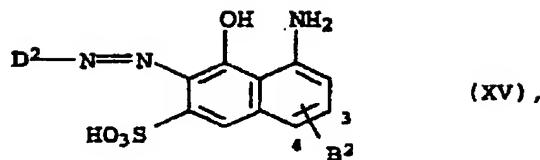
[0122] Bevorzugt sind weiterhin Farbstoffe der Formel IIc, in denen sich der Rest K² von Kupplungskomponenten ableitet, die Sulfonsäuren- und/oder Carboxylgruppen aufweisen und die in ortho- oder para-Stellung zu einer Hydroxy- und/oder Aminogruppe kuppeln. Als Beispiele für solche Kupplungskomponenten seien 2-Acetylamino-5-hydroxynaphthalin-7-sulfonsäure, 2-Acetylamino-8-hydroxynaphthalin-6-sulfonsäure, 1-Acetylamino-8-hydroxynaphthalin-3,6-disulfonsäure, 1-Benzoylamino-8-hydroxynaphthalin-3,6-disulfonsäure, 1-Acetylamino-8-hydroxynaphthalin-4,6-disulfonsäure oder 1-Benzoylamino-8-hydroxynaphthalin-4,6-disulfonsäure genannt.

[0123] Bevorzugt sind Azofarbstoffe der Formel XIV

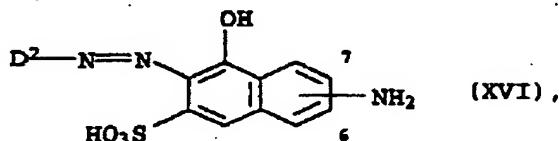


55 in der B¹ Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Chlor oder Hydroxysulfonyl und K³ den Rest einer Kupplungskomponente der Naphthalin-, Pyrazolon- oder Pyridonreihe bedeuten.

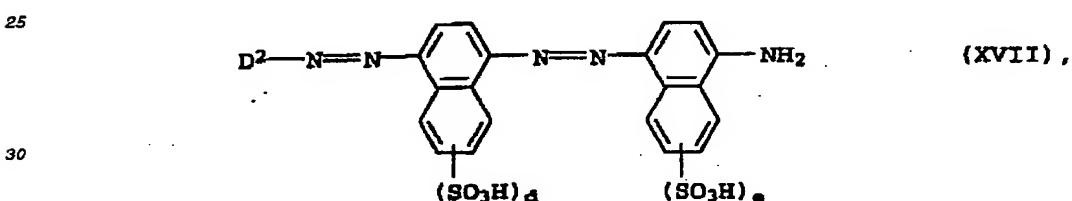
[0124] Weiterhin besonders bevorzugt sind Azofarbstoffe der Formel XV



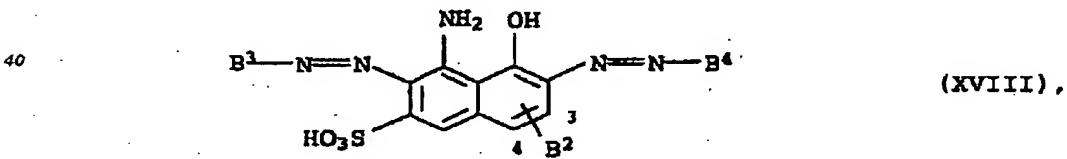
10 in der D² die obengenannte Bedeutung besitzt und B² für Hydroxysulfonyl in Ringposition 3 oder 4 steht.
 [0125] Weiterhin besonders bevorzugt sind Azofarbstoffe der Formel XVI



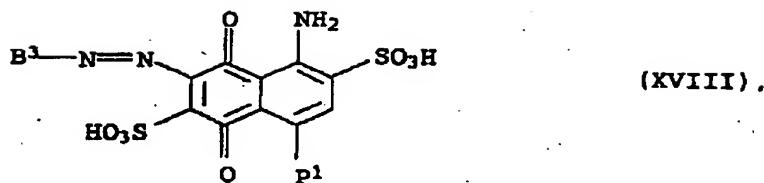
20 in der D² die obengenannte Bedeutung besitzt und die Aminogruppe in Ringposition 6 oder 7 steht.
 [0126] Weiterhin sind wertvolle Verbindungen solche der Formel XVII



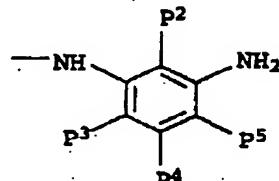
35 in der D² die obengenannte Bedeutung besitzt und d und e unabhängig voneinander jeweils für 0, 1 oder 2 stehen.
 [0127] Weiterhin sind wertvolle Verbindungen solche der Formel XVIII



45 in der B² die obengenannte Bedeutung besitzt und einer der beiden Reste B³ und B⁴ für den Rest D², wobei dieser die obengenannte Bedeutung besitzt und der andere für 3-Amino-6-hydroxysulfonylphenyl oder auch beide Reste B³ und B⁴ für 3-Amino-6-hydroxysulfonylphenyl stehen.
 [0128] Besonders zu nennen ist auch der symmetrische 1:2-Chromkomplexfarbstoff, dem der Azofarbstoff 1-(2-Hydroxy-4-hydroxysulfonyl-6-nitronaphth-1-ylazo)-2-hydroxynaphthalin zugrundeliegt.
 [0129] Weiterhin können im erfindungsgemäßen Verfahren auch saure Anthrachinonfarbstoffe zur Anwendung gelangen. Solche Anthrachinone sind an sich bekannt und beispielsweise in K. Venkataraman "The Chemistry of Synthetic Dyes", Vol. II, Academic Press, New York, 1952, beschrieben.
 [0130] Bevorzugt sind saure Anthrachinonfarbstoffe aus der Reihe der 1,4-Diaminoanthrachinone. Sie gehorchen z.B. der Formel XVIII



10 in der P¹ für Amino oder einen Rest der Formel



20 steht,
woraus P² und P³ unabhängig voneinander jeweils Wasserstoff oder Methyl und einer der beiden Reste P⁴ und P⁵ Wasserstoff oder Methyl und der andere Hydroxysulfonyl bedeuten.

25 [0131] In der zweiten Stufe (B) des erfindungsgemäßen Verfahrens versetzt man die in Stufe (A) hergestellte Mischung mit Melamin und gewünschtenfalls mit weiterem Phenol, substituiertem Melamin I und Formaldehyd oder Formaldehyd-liefernden Verbindungen, wobei man die Mengen so wählt, daß das Molverhältnis von Melaminen (Melamin und (a)) zu (b) im Bereich von 1:1,15 bis 1:4,5, vorzugsweise von 1:1,8 bis 1:3,0 liegt, daß das Pigment oder der Farbstoff in einer Menge im Bereich von 0,01 bis 5, vorzugsweise von 0,1 bis 2 Gew.-%, bezogen auf Melamin und (a) und (b), und daß das Phenol in einer Menge im Bereich von 0 bis 5, vorzugsweise von 0,2 bis 2 Mol.-%, bezogen auf Melamin und (a) und (b) vorlegen.

30 [0132] Bei der Herstellung von Fasern ist es besonders bevorzugt, wenn man die Menge an substituiertem Melamin I (Komponente (a)) im Bereich von 1 bis 50, vorzugsweise von 5 bis 15 und ganz besonders bevorzugt von 7 bis 12 Mol.-%, bezogen auf die Summe von Melamin und substituiertem Melamin I, wählt und bevorzugt von 0,1 bis 9,5, besonders bevorzugt von 1 bis 5 Mol.-%, bezogen auf Melamin und (a) und (b), eines der oben angeführten Phenole oder Mischungen derselben einsetzt.

35 [0133] Die gesamte Mischung wird dann in an sich bekannter Weise, wie es beispielsweise in EP-A 523 485, EP-A 355 760 oder Houben-Weyl, Bd.14/2, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1963, S. 357 ff beschrieben wird, kondensiert.

40 [0134] Die Reaktionstemperaturen wählt man dabei im allgemeinen in einem Bereich von 20 bis 150, bevorzugt von 40 bis 140°C.

45 [0135] Der Reaktionsdruck ist in der Regel unkritisch. Man arbeitet im allgemeinen in einem Bereich von 100 bis 500 kPa, bevorzugt 100 bis 300 kPa.

50 [0136] Man kann die Reaktion mit oder ohne Lösungsmittel durchführen. In der Regel setzt man beim Einsatz von wässriger Formaldehydlösung kein Lösungsmittel zu. Bei Verwendung von Formaldehyd gebunden in fester Form wählt man als Lösungsmittel üblicherweise Wasser, wobei die verwendete Menge in der Regel im Bereich von 5 bis 40, bevorzugt von 15 bis 25 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge an eingesetzten Monomeren, liegt.

55 [0137] Ferner führt man die Polykondensation im allgemeinen in einem pH-Bereich oberhalb von 7 aus. Bevorzugt ist der pH-Bereich von 7,5 bis 10,0, besonders bevorzugt von 8 bis 10.

[0138] Des weiteren kann man dem Reaktionsgemisch geringe Mengen üblicher Zusätze wie Alkalimetallsulfiten, z. B. Natriumdisulfit und Natriumsulfit, Alkalimetallformaten, z.B. Natriumformiat, Alkalimetallcitrate, z.B. Natriumcitrat, Phosphate, Polyphosphate, Hamstoff, Dicyandiamid oder Cyanamid hinzufügen. Man kann sie als reine Einzelverbindungen oder als Mischungen untereinander jeweils in Substanz oder als wässrige Lösungen vor, während oder nach der Kondensationsreaktion zusetzen.

[0139] Andere Modifizierungsmittel sind Amine sowie Aminoalkohole wie Diethylamin, Ethanolamin, Diethanolamin oder 2-Diethylaminoethanol.

55 [0140] Als weitere Zusatzstoffe kommen Füllstoffe, Emulgatoren oder Treibmittel in Betracht.

[0141] Als Füllstoffe kann man beispielsweise faser- oder pulvelförmige anorganische Verstärkungsmittel oder Füllstoffe wie Glasfasern, Metallpulver, Metallsalze oder Silikate, z.B. Kaolin, Talcum, Schwerspat, Quarz oder Kreide einsetzen. Als Emulgatoren verwendet man in der Regel die üblichen nichtionogenen, anionenaktiven oder kationak-

tiven organischen Verbindungen mit langkettenigen Alkylresten. Bei der Verarbeitung der nicht ausgehärteten Harze zu Schäumen kann man als Treibmittel beispielsweise Pentan einsetzen.

[0142] Die Polykondensation kann man diskontinuierlich oder kontinuierlich, beispielsweise in einem Extruder (s. EP-A 355 760), nach an sich bekannten Methoden durchführen.

5 [0143] Die Herstellung von Formkörpern durch Härtung der erfindungsgemäßen Kondensationsprodukte erfolgt in üblicher Weise durch Zusatz von geringen Mengen an Säuren wie Ameisensäure, Schwefelsäure oder Ammoniumchlorid.

10 [0144] Zur Herstellung von Fasern verspinnt man in der Regel das erfindungsgemäße Melamin-Harz in an sich bekannter Weise beispielsweise nach Zusatz eines Härters bei Raumtemperatur in einer Rotationsspinnapparatur und härtet anschließend die Rohfasern in einer erhitzen Atmosphäre aus, oder man verspinnt in einer erhitzen Atmosphäre, verdampft dabei gleichzeitig das als Lösungsmittel dienende Wasser und härtet das Kondensat aus. Ein solches Verfahren ist in der DE-A 23 64 091 eingehend beschrieben.

15 [0145] Zur Herstellung von Vliesen geht man in der Regel von watteförmigen Bahnen aus, indem man diese nach an sich bekannten Methoden nadeln. Die Herstellung von watteförmigen Bahnen nimmt man im allgemeinen nach üblichen Methoden beispielsweise auf einer Krempelanlage vor.

20 [0146] Die erfindungsgemäß gefärbten Fasern und Vliese setzt man bevorzugt zum Arbeits- und Brandschutz ein, beispielsweise zur Herstellung von sogenannten Blaumännern (Nachteil bislang: flammfestgeschützte Baumwolle verliert den Flammeschutz nach mehrmaligem Waschen), Wandbespannungen (beispielsweise für öffentliche Gebäude, in denen die Flammfestigkeit im Vordergrund steht) sowie leichtere Bekleidung für die Feuerwehr.

25 [0147] In einer bevorzugten Ausführungsform stellt man schwarze Abdeckvliese und Abdeckgewebe für die Motorraumisolation her. Die Vorteile gegenüber entsprechenden Vliesen aus dem Stand der Technik liegen in der höheren Temperaturbeständigkeit (Daueratemperaturbeständigkeit ca. 200°C), der Flammfestigkeit sowie in der Tatsache, daß - im Vergleich zu anderen Fasern und Vliesen - keine Flammeschutzausrüstung erforderlich ist.

[0148] Die Vorteile des erfindungsgemäßen Verfahrens liegen in dem Bereitstellen von homogenen gefärbten Melamin-Formaldehyd-Kondensationsprodukten, die insbesondere beim Verspinnen zu Fasern keine Stippen bilden.

Beispiel 1 (Kondensationsharz ohne Farbzusatz)

30 [0149] Eine Mischung aus 1871 g Melamin, 620 g einer 80 gew.-%igen Mischung aus 10 Mol-% Mono-, 50 Mol-% Bis- und 40 Mol-% Tris-Hydroxyoxapentylmelamin, 472,8 g Paraformaldehyd, 38,2 g Phenol und 15,4 ml Diethylethanolamin wurden innerhalb von 150 min bei 98°C bis zu einer Viskosität von 500 Pa-s kondensiert. Nach Zusatz von 1 Gew.-% Ameisensäure wurde das Harz nach bekannter Methode versponnen.

Beispiel 2 (Batch-Kondensationsharz)

35 [0150] 95 g Pigmentruß (RCC-Klasse) (DEGUSSA) wurden in einer Mischung von 1128,8 g 40 gew.-%igem Formaldehyd, 633 g einer 80 gew.-%igen Mischung aus 10 Mol-% Mono-, 50 Mol-% Bis- und 40 Mol-% Tris-Hydroxyoxapentylmelamin mit einem Ultraturax 30 min fein dispergiert, anschließend erfolgte Zugabe von 1746,4 g Melamin, 472,8 g Paraformaldehyd, 38,2 g Phenol, 15,4 ml Diethylethanolamin und 185 g Wasser. Mit 25 gew.-%iger NaOH-Lösung wurde ein pH-Wert von 9,4 eingestellt. Es wurde bei 98°C bis zu einer Viskosität von 250 Pa-s kondensiert und anschließend sofort auf Raumtemperatur abgekühlt.

Feststoffgehalt (theor.): 77 %

Endviskosität: 430 Pa-s

40 [0151] Das schwarze Kondensationsharz wurde mit einem farblosen Kondensationsharz (siehe Beispiel 1) im Verhältnis 1:5 gemischt und in bekannter Weise versponnen.

Beispiel 3

50 [0152] 17,2 g Pigment Red 3 (C.I. 12120) wurden in einer Mischung von 733 g 40 gew.-%igem Formaldehyd, 411 g einer 80 gew.-%igen Mischung aus 10 Mol-% Mono-, 50 Mol-% Bis- und 40 Mol-% Tris-Hydroxyoxapentylmelamin mit einem Ultraturax 30 min fein dispergiert, anschließend erfolgte Zugabe von 1134 g Melamin, 307 g Paraformaldehyd, 24,8 g Phenol, 5,0 ml Diethylethanolamin und 107 g Wasser. Mit 25 gew.-%iger Na-OH-Lösung wurde ein pH-Wert von 8,9 eingestellt. Es wurde bei 98°C bis zu einer Viskosität von 250 Pa-s kondensiert und anschließend sofort auf Raumtemperatur abgekühlt.

55 Feststoffgehalt (theor.): 77 %

Endviskosität: 310 Pa-s

[0153] Das orange Kondensationsharz wurde in bekannter Weise versponnen.

Beispiel 4

[0154] 8,2 g Pigment Yellow 183 (C.I. 18792) wurden in einer Mischung von 733 g 40 gew.-%igem Formaldehyd, 411 g einer 80 gew.-%igen Mischung aus 10 Mol-% Mono-, 50 Mol-% Bis- und 40 Mol-% Tris-Hydroxyoxapentylmelamin mit einem Ultraturax 30 min fein dispergiert. Anschließend erfolgte Zugabe von 1134 g Melamin, 307 g Paraformaldehyd, 24,8 g Phenol, 5,0 ml Diethylethanolamin und 107 g Wasser. Mit 25 gew.-%iger Na-OH-Lösung wurde ein pH-Wert von 8,9 eingestellt. Es wurde bei 98°C bis zu einer Viskosität von 250 Pa·s kondensiert und anschließend sofort auf Raumtemperatur abgekühlt.

Feststoffgehalt (theor.): 77 %

Endviskosität: 510 Pa·s

[0155] Das gelbe Kondensationsharz wurde in bekannter Weise versponnen.

Beispiel 5

[0156] 8,2 g Pigment Blue (15:3) (C.I. 74160) wurden in einer Mischung von 733 g 40 gew.-%igem Formaldehyd, 411 g einer 80 gew.-%igen Mischung aus 10 Mol-% Mono-, 50 Mol-% Bis- und 40 Mol-% Tris-Hydroxyoxapentylmelamin mit einem Ultraturax 30 min fein dispergiert. Anschließend erfolgte Zugabe von 1134 g Melamin, 307 g Paraformaldehyd, 24,8 g Phenol, 5,0 ml Diethylethanolamin und 107 g Wasser. Mit 25 gew.-%iger Na-OH-Lösung wurde ein pH-Wert von 8,9 eingestellt. Es wurde bei 98°C bis zu einer Viskosität von 225 Pa·s kondensiert und anschließend sofort auf Raumtemperatur abgekühlt.

Feststoffgehalt (theor.): 77 %

Endviskosität: 495 Pa·s

[0157] Das blaue Kondensationsharz wurde in bekannter Weise versponnen.

Beispiel 6 (ohne wäßrigen Formaldehyd, Master-Batch)

[0158] 90 g Pigmentruß (RCC-Klasse, Fa. Degussa) wurden in einer Mischung aus 662 g einer 80 gew.-%igen Mischung aus 10 Mol-% Mono-, 50 Mol-% Bis- und 40 Mol-% Tris-Hydroxyoxapentylmelamin und 704 g Wasser mit einem Ultraturax 30 min fein dispergiert. Anschließend erfolgte Zugabe von 1814 g Melamin, 960 g Paraformaldehyd, 39,7 g Phenol, 8,0 ml Diethylethanolamin. Mit 25 gew.-%iger NaOH-Lösung wurde ein pH-Wert von 8,8 eingestellt. Es wurde bei 98°C bis zu einer Viskosität von 660 Pa·s kondensiert und anschließend sofort auf Raumtemperatur abgekühlt.

Feststoffgehalt (theor.): 77 %

Endviskosität: 690 Pa·s

[0159] Das schwarze Kondensationsharz wurde mit einem farblosen Kondensationsharz (siehe Beispiel 1) im Verhältnis 1:5 gemischt und in bekannter Weise versponnen.

Beispiel 7

[0160] Farbloses Kondensationsharz aus Beispiel 1 wurde mit 2 Gew.-% einer Härtermischung (Mischung aus 35 gew.-%iger Ameisensäure, 2 Gew.-% einer 80 gew.-%igen Mischung aus 10 Mol-% Mono-, 50 Mol-% Bis- und 40 Mol-% Tris-Hydroxyoxapentylmelamin, 20 Gew.-% Pigmentruß (RCC-Klasse, Fa. Degussa) versetzt, intensiv gemischt und anschließend versponnen.

[0161] Die Viskositätsmessungen erfolgten mit einem Kegel-Platte-Viskosimeter (Fa. Epprecht Instruments & Controls), Meßkegel "Typ D", bei einer Temperatur von 20°C und einem Schergefälle von 20/sec.

[0162] Das Versponnen der Fasern erfolgte nach dem in der DE-A 23 64 091 beschriebenen Verfahren.

Beispiel 8

[0163]

a) Zur Ermittlung der Temperaturbeständigkeit wurde gemäß DIN 53 857 ein Gewebe, hergestellt aus den Fasern aus Beispiel 2, bei verschiedenen Temperaturen getestet. Das Ergebnis findet sich in untenstehender Tabelle.

b) Zum Vergleich wurde analog zu (a) ein Gewebe aus präoxidiertem Polyacrylnitril (SIGRAFIL® der Fa. Sigri) getestet. Das Ergebnis findet sich in untenstehender Tabelle.

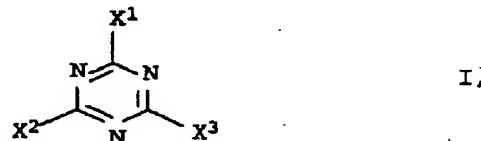
Tabelle -

Temperaturbeständigkeit				
	Faserart	Verweilzeit	Temperatur	Reißfestigkeit (bez. auf Reißfestigkeit zu Beginn des Versuches)
5	schwarze Fasern aus Beispiel 2	6 h	250°C	110 %
10	schwarze Fasern aus Beispiel 2	1 h	300°C	110 %
15	SIGRAFIL®	6 h	250°C	50 %
20	SIGRAFIL®	1 h	300°C	0 %

15 Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung gefärbter Melamin-Formaldehyd-Kondensationsprodukte durch Einmischen von Pigmenten oder Farbstoffen in eine Reaktionsmischung, enthaltend Ausgangsverbindungen zur Herstellung der Melamin-Formaldehyd-Kondensationsprodukte, dadurch gekennzeichnet, daß man (A) eine Mischung, enthaltend im wesentlichen

25 (a) ein substituiertes Melamin der Formel I



25 In der X1, X2 und X3 ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus -NH₂, -NHR¹ und NR¹R², und X1, X2 und X3 nicht gleichzeitig -NH₂ sind, und R¹ und R² ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Hydroxy-C₂-C₁₀-alkyl, Hydroxy-C₂-C₄-alkyl-(oxa-C₂-C₄-alkyl)_n, mit n = 1 bis 5, und Amino-C₂-C₁₂-alkyl, oder Mischungen von Melaminen I, und

30 (b) gewünschtenfalls Formaldehyd oder Formaldehyd-liefernden Verbindungen, wobei man das Molverhältnis von Formaldehyd zu Melaminen I im Bereich von 40:1 bis 0 wählt,

35 (c) ein Pigment oder einen Farbstoff und

40 (d) gewünschtenfalls ein unsubstituiertes Phenol oder mit Resten, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus C₁-C₉-Alkyl und Hydroxy, substituierte Phenole, mit zwei oder drei Phenolgruppen substituierte C₁-C₄-Alkane, Di(hydroxyphenyl)sulfone oder Mischungen dieser Phenole,

45 wobei man das Pigment oder den Farbstoff in einer Menge im Bereich von 0,01 bis 30 Gew.-%, bezogen auf (a) und (b), und man das Phenol in einer Menge im Bereich von 0 bis 5 Mol-%, bezogen auf (a) und (b), zugibt, durch intensives Rühren solange dispergiert, bis keine Pigmentagglomerate $\geq 1 \mu\text{m}$ mehr vorhanden sind, und anschließend

50 (B) die in (A) hergestellte Mischung mit Melamin und gewünschtenfalls mit weiterem Phenol, substituiertem Melamin I und Formaldehyd oder Formaldehyd-liefernden Verbindungen versetzt, wobei man die Mengen so wählt, daß das Molverhältnis von Melaminen (Melamin und (a)) zu (b) im Bereich von 1:1,15 bis 1:4,5 liegt, daß das Pigment oder der Farbstoff in einer Menge im Bereich von 0,01 bis 5 Gew.-%, bezogen auf Melamin und (a) und (b), und daß das Phenol in einer Menge im Bereich von 0 bis 5 Mol-%, bezogen auf Melamin und (a) und (b) vorliegen, und anschließend in an sich bekannter Weise kondensiert.

55 2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man einen Farbstoff aus der Klasse der Azofarbstoffe, Anthrachinonfarbstoffe, Cumarinfarbstoffe oder Methion- oder Azamethinfarbstoffe einsetzt.

3. Gefärbte Melamin-Formaldehyd-Kondensationsprodukte, erhältlich nach dem Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 2.

4. Verwendung der gefärbten Melamin-Formaldehyd-Kondensationsprodukte gemäß Anspruch 3 zur Herstellung von farbigen Formkörpern, insbesondere Fasern und Vliesen.

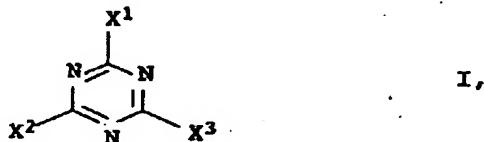
5. Gefärbte Formkörper, insbesondere Fasern und Vliese, erhältlich durch die Verwendung gemäß Anspruch 4.

6. Verwendung eines schwarzen Vlieses gemäß Anspruch 5 zur Herstellung von Abdeckvliesen und Abdeckgeweben als Motorraumisolation.

Claims

15. 1. A process for preparing colored melamine-formaldehyde condensation products by mixing pigments or dyes into a reaction mixture comprising starting compounds for preparing the melamine-formaldehyde condensation products, which comprises (A) dispersing a mixture essentially comprising

20. (a) a substituted melamine of the formula I



30. where X¹, X² and X³ are each selected from the group consisting of -NH₂, -NHR¹ and -NR¹R², and X¹, X² and X³ are not all -NH₂, and R¹ and R² are each selected from the group consisting of hydroxy-C₂-C₁₀-alkyl, hydroxy-C₂-C₄-alkyl-(oxa-C₂-C₄-alkyl)_n, where n is from 1 to 5, and amino-C₂-C₁₂-alkyl, or mixtures of melamines I, and

35. (b) if desired, formaldehyde or formaldehyde-donating compounds in a molar ratio of formaldehyde to melamines I within the range from 40:1 to 0,

(c) a pigment or dye, and

40. (d) if desired, phenol, unsubstituted or substituted by radicals selected from the group consisting of C₁-C₉-alkyl and hydroxyl, C₁-C₄-alkanes substituted by 2 or 3 phenol groups, di(hydroxyphenyl) sulfones or mixtures thereof,

45. the pigment or dye being added in an amount within the range from 0.01 to 30% by weight, based on (a) and (b), and the phenol in an amount within the range from 0 to 5 mol%, based on (a) and (b), by intensive stirring until there are no longer any pigment agglomerates $\geq 1 \mu\text{m}$, and then

50. (B) admixing the mixture prepared in (A) with melamine and if desired with further phenol, substituted melamine I and formaldehyde or formaldehyde-donating compounds, the amounts being chosen so that the molar ratio of melamines (melamine and (a)) to (b) is within the range from 1:1.15 to 1:4.5, the pigment or dye is present in an amount within the range from 0.01 to 5% by weight, based on melamine and (a) and (b), and the phenol is present in an amount within the range from 0 to 5 mol%, based on melamine and (a) and (b), and then condensing in a conventional manner.

55. 2. A process as claimed in claim 1 wherein the dye used is selected from the class of the azo dyes, anthraquinone dyes, coumarin dyes or methine or azamethine dyes.

3. Colored melamine-formaldehyde condensation products obtainable by the process of claim 1 or 2.

4. The use of the colored melamine-formaldehyde condensation products of claim 3 for producing colored articles, in particular fibers and webs.

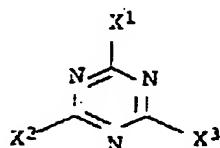
5. Colored articles, in particular fibers and webs, obtainable by the use of claim 4.

6. The use of a black web as claimed in claim 5 for manufacturing covering webs and fabrics as engine compartment insulation.

10 **Revendications**

1. Procédé de préparation de produits de condensation de la mélamine et du formaldéhyde colorés par l'incorporation sous mélange de pigments ou de colorants à un mélange réactionnel, contenant des composés de départ pour la préparation des produits de condensation de la mélamine et du formaldéhyde, caractérisé en ce que (A), on disperse un mélange, qui contient essentiellement

(a) une mélamine substituée de la formule I ;



(I)

dans laquelle X¹, X² et X³ sont choisis dans le groupe formé par les radicaux -NH₂, -NHR¹ et NR¹R², et X¹, X² et X³ ne sont pas simultanément des radicaux -NH₂, et R¹ et R² sont choisis dans le groupe formé par les radicaux hydroxyalkyle en C₂ à C₁₀, hydroxyalkyl-(C₂-C₄)-(oxaalkyle en C₂ à C₄)_n, où n a une valeur qui varie de 1 à 5, et aminocalkyle en C₂ à C₁₂, ou des mélanges de mélamines 1, et

30 (b) éventuellement du formaldéhyde ou des composés engendrant du formaldéhyde, où le rapport molaire du formaldéhyde aux mélamines 1 est choisi dans la plage de 40:1 à 0,

35 (c) un pigment ou un colorant, et

40 (d) éventuellement un phénol non substitué ou des phénols substitués par des radicaux choisis dans le groupe constitué des radicaux alkyle en C₁ à C₉ et hydroxyle, des alcanes en C₁ à C₄ substitués par deux ou trois radicaux phénol, des di(hydroxyphényl)sulfones, ou des mélanges de ces phénols,

45 où on ajoute le pigment ou le colorant en une proportion qui varie dans la plage de 0,01 à 30% en poids, par rapport à (a) et (b), et on ajoute le phénol en une proportion qui fluctue de 0 à 5% molaires, par rapport à (a) et (b), sous agitation intense et pendant la durée nécessaire pour que ne soient plus présents d'agglomérats du pigment $\geq 1 \mu\text{m}$,

et, ensuite,

50 (B) on ajoute au mélange préparé en (A) de la mélamine et éventuellement du phénol supplémentaire, de la mélamine substituée 1 et du formaldéhyde ou des composés engendrant du formaldéhyde, où l'on choisit les proportions en une manière telle que le rapport molaire des mélamines (mélamine et (a)) à (b) se situe dans la plage de 1:1,15 à 1:4,5, que le pigment ou le colorant soient présents en une proportion qui varie de 0,01 à 5% en poids, par rapport à la mélamine et (a) et (b), et que le phénol soit présent en une proportion qui varie dans la plage de 0 à 5% molaires, par rapport à la mélamine et (a) et (b), et on procède ensuite à la condensation d'une manière en soi connue.

55 2. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que l'on utilise un colorant appartenant à la classe des colorants azoïques, des colorants anthraquinoniques, des colorants coumariniques, ou des colorants méthioniques ou azaméthiniques.

3. Produit de condensation de la mélamine et du formaldéhyde colorés, que l'on peut obtenir par la mise en œuvre

EP 0 799 260 B1

du procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 et 2.

4. Utilisation des produits de condensation de la mélamine et du formaldéhyde colorés, suivant la revendication 3, pour la fabrication d'articles moulés colorés, en particulier, de nappes et de fibres.
5. Articles moulés colorés, plus particulièrement, fibres et nappes, que l'on peut obtenir par l'utilisation suivant la revendication 4.
6. Utilisation d'une nappe noire suivant la revendication 5, pour la fabrication de nappes de recouvrement et de tissus de recouvrement et comme produits d'isolation pour les espaces moteurs.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

THIS PAGE BLANK (USPTO)



US005837013A

United States Patent [19]

Guenther et al.

[11] Patent Number: 5,837,013
[45] Date of Patent: Nov. 17, 1998

[54] PREPARATION OF COLORED MELAMINE-FORMALDEHYDE CONDENSATION PRODUCTS

[75] Inventors: Erhard Guenther, Hassloch; Wolfgang Reuther, Heidelberg, both of Germany

[73] Assignee: BASF Aktiengesellschaft, Ludwigshafen, Germany

[21] Appl. No.: 849,954

[22] PCT Filed: Dec. 13, 1995

[86] PCT No.: PCT/EP95/04928

§ 371 Date: Jun. 16, 1997

§ 102(e) Date: Jun. 16, 1997

[87] PCT Pub. No.: WO96/20229

PCT Pub. Date: Jul. 4, 1996

[30] Foreign Application Priority Data

Dec. 23, 1994 [DE] Germany 44 46 386.3

[51] Int. Cl. 5 D06P 3/02

[52] U.S. Cl. 8/494; 8/506; 8/520; 8/637.1

[58] Field of Search 8/494, 506, 520; 528/232, 243

[56] References Cited

U.S. PATENT DOCUMENTS

4,182,701 1/1980 Cottrell, Jr.
4,886,882 12/1989 Ebel et al.
4,996,289 2/1991 Berbner et al.
5,162,487 11/1992 Weiser et al.
5,322,915 6/1994 Weiser et al. 528/163
5,494,616 2/1996 Voelker et al.

FOREIGN PATENT DOCUMENTS

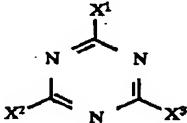
355 760	2/1990	European Pat. Off.
408 947	1/1991	European Pat. Off.
469 166	2/1992	European Pat. Off.
523 485	1/1993	European Pat. Off.
601 402	6/1994	European Pat. Off.
624 665	11/1994	European Pat. Off.

Primary Examiner—Margaret Einsmann
Attorney, Agent, or Firm—Keil & Winkauf

[57] ABSTRACT

A process for preparing colored melamine-formaldehyde condensation products by:

(A) dispersing a mixture consisting essentially of
(a) a substituted melamine of the formula I



where X¹, X² and X³ are each as disclosed hereinafter, and

(b) if desired, formaldehyde or formaldehyde-donating compounds in a molar ratio of formaldehyde to melamines I within the range from 40:1 to 0,

(c) a pigment or dye, and mixing

(d) if desired, phenol, unsubstituted or substituted.

by intensive stirring until there are no longer any pigment agglomerates $\geq 1 \mu\text{m}$, and then

(B) admixing the mixture prepared in (A) with melamine and if desired with further phenol, substituted melamine I and formaldehyde or formaldehyde-donating compounds, and condensing.

9 Claims, No Drawings

PREPARATION OF COLORED MELAMINE-FORMALDEHYDE CONDENSATION PRODUCTS

The present invention relates to an improved process for preparing colored melamine-formaldehyde condensation products by mixing pigments or dyes into a reaction mixture comprising starting compounds for preparing the melamine-formaldehyde condensation products.

The present invention further relates to colored melamine-formaldehyde condensation products and to their use for producing colored articles, in particular fibers and webs.

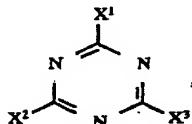
EP-A 523485 describes melamine-formaldehyde condensation products produced with or without inclusion in the reaction mixture of additives such as pigments or dyes. The disadvantage of this unspecific procedure is that inhomogeneously colored condensation products are obtained for some applications, in particular in fiber and web manufacture. Furthermore, from experience to date, the spinning solutions frequently contain fisheyes which can cause blockage of the pipework and orifices.

It is an object of the present invention to provide an improved process for preparing colored melamine-formaldehyde condensation products that is free of the abovementioned disadvantages.

We have found that this object is achieved by a process for preparing colored melamine-formaldehyde condensation products by mixing pigments or dyes into a reaction mixture comprising starting compounds for preparing the melamine-formaldehyde condensation products, which comprises

(A) dispersing a mixture consisting essentially of

(a) a substituted melamine of the formula I



where X^1 , X^2 and X^3 are each selected from the group consisting of $-\text{NH}_2$, $-\text{NHR}^1$ and $-\text{NR}^1\text{R}^2$, and X^1 , X^2 and X^3 are not all $-\text{NH}_2$, and R^1 and R^2 are each selected from the group consisting of hydroxy- $\text{C}_2\text{-C}_{10}$ -alkyl, hydroxy- $\text{C}_2\text{-C}_4$ -alkyl-(oxa- $\text{C}_2\text{-C}_4$ -alkyl) $_n$, where n is from 1 to 5, and amino- $\text{C}_2\text{-C}_{12}$ -alkyl, or mixtures of melamines I, and

(b) if desired, formaldehyde or formaldehyde-donating compounds in a molar ratio of formaldehyde to melamines I within the range from 40:1 to 0,

(c) a pigment or dye, and

(d) if desired, phenol, unsubstituted or substituted by radicals selected from the group consisting of $\text{C}_1\text{-C}_9$ -alkyl and hydroxyl, $\text{C}_1\text{-C}_4$ -alkanes substituted by 2 or 3 phenol groups, di(hydroxyphenyl) sulfones or mixtures thereof, the pigment or dye being added in an amount within the range from 0.01 to 30, preferably from 0.5 to 15, % by weight, based on (a) and (b), and the phenol in an amount within the range from 0 to 5, preferably from 0.2 to 2, mol %, based on (a) and (b), by intensive stirring until there are no longer any pigment agglomerates $\geq 1 \mu\text{m}$.

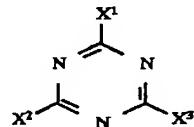
Suitable for use as substituted melamines of the general formula I

melamines (melamine and (a)) to (b) is within the range from 1:1.15 to 1:4.5, the pigment or dye is present in an amount within the range from 0.01 to 5% by weight, based on melamine and (a) and (b), and the phenol is present in an amount within the range from 0 to 5 mol %, based on melamine and (a) and (b), and then condensing in a conventional manner.

We have also found colored melamine-formaldehyde condensation products and their use for producing colored articles, in particular fibers and webs.

First step (A) of the process for the present invention comprises dispersing a mixture consisting essentially of

(a) a substituted melamine of the formula I



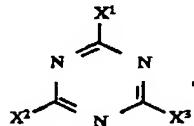
where X^1 , X^2 and X^3 are each selected from the group consisting of $-\text{NH}_2$, $-\text{NHR}^1$ and $-\text{NR}^1\text{R}^2$, and X^1 , X^2 and X^3 are not all $-\text{NH}_2$, and R^1 and R^2 are each selected from the group consisting of hydroxy- $\text{C}_2\text{-C}_{10}$ -alkyl, hydroxy- $\text{C}_2\text{-C}_4$ -alkyl-(oxa- $\text{C}_2\text{-C}_4$ -alkyl) $_n$, where n is from 1 to 5, and amino- $\text{C}_2\text{-C}_{12}$ -alkyl, or mixtures of melamines I, and

(b) if desired, formaldehyde or formaldehyde-donating compounds in a molar ratio of formaldehyde to melamines I within the range from 40:1 to 0, preferably from 25:1 to 0,

(c) a pigment or dye, and

(d) if desired, phenol, unsubstituted or substituted by radicals selected from the group consisting of $\text{C}_1\text{-C}_9$ -alkyl and hydroxyl, $\text{C}_1\text{-C}_4$ -alkanes substituted by 2 or 3 phenol groups, di(hydroxyphenyl) sulfones or mixtures thereof, the pigment or dye being added in an amount within the range from 0.01 to 30, preferably from 0.5 to 15, % by weight, based on (a) and (b), and the phenol in an amount within the range from 0 to 5, preferably from 0.2 to 2, mol %, based on (a) and (b), by intensive stirring until there are no longer any pigment agglomerates $\geq 1 \mu\text{m}$.

Suitable for use as substituted melamines of the general formula I



are those in which X^1 , X^2 and X^3 are each selected from the group consisting of $-\text{NH}_2$, $-\text{NHR}^1$ and $-\text{NR}^1\text{R}^2$, but X^1 , X^2 and X^3 are not all $-\text{NH}_2$, and R^1 and R^2 are each selected from the group consisting of hydroxy- $\text{C}_2\text{-C}_{10}$ -alkyl, hydroxy- $\text{C}_2\text{-C}_4$ -alkyl-(oxa- $\text{C}_2\text{-C}_4$ -alkyl) $_n$, where n is from 1 to 5, and amino- $\text{C}_2\text{-C}_{12}$ -alkyl.

Hydroxy- $\text{C}_2\text{-C}_{10}$ -alkyl is preferably hydroxy- $\text{C}_2\text{-C}_6$ -alkyl such as 2-hydroxyethyl, 3-hydroxy-n-propyl, 2-hydroxyisopropyl, 4-hydroxy-n-butyl, 5-hydroxy-n-pentyl, 6-hydroxy-n-hexyl, 3-hydroxy-2,2-dimethylpropyl, preferably hydroxy- $\text{C}_2\text{-C}_4$ -alkyl such as 2-hydroxyethyl, 3-hydroxy-n-propyl, 2-hydroxyisopropyl and 4-hydroxy-n-butyl, particularly preferably 2-hydroxyethyl and 2-hydroxyisopropyl.

Hydroxy- $\text{C}_2\text{-C}_4$ -alkyl-(oxa- $\text{C}_2\text{-C}_4$ -alkyl) $_n$ preferably has n from 1 to 4, particularly preferably 1 or 2 such as

5-hydroxy-3-oxa-pentyl, 5-hydroxy-3-oxa-2,5-dimethylpentyl, 5-hydroxy-3-oxa-1,4-dimethylpentyl, 5-hydroxy-3-oxa-1,2,4,5-tetramethylpentyl, 8-hydroxy-3,6-dioxaoctyl.

Amino-C₂-C₁₂-alkyl is preferably amino-C₂-C₈-alkyl, such as 2-arninoethyl, 3-aminopropyl, 4-aminobutyl, 5-aminopentyl, 6-aminohexyl, 7-aminohexyl or 8-aminooctyl, particularly preferably 2-aminoethyl or 6-aminohexyl, very particularly preferably 6-aminohexyl.

Particularly suitable substituted melamines for the present invention include for example the following compounds: 2-hydroxyethylamino-substituted melamines such as 2-(2-hydroxyethylamino)-4,6-diamino-1,3,5-triazine, 2,4-di(2-hydroxyethylamino)-6-amino-1,3,5-triazine, 2,4,6-tris(2-hydroxyethylamino)-1,3,5-triazine, 2-hydroxyisopropylamino-substituted melamines such as 2-(2-hydroxyisopropylamino)-4,6-diamino-1,3,5-triazine, 2,4-di(2-hydroxyisopropylamino)-6-amino-1,3,5-triazine, 2,4,6-tris(2-hydroxyisopropylamino)-1,3,5-triazine, 5-hydroxy-3-oxapentylamino-substituted melamines such as 2-(5-hydroxy-3-oxapentylamino)-4,6-diamino-1,3,5-triazine, 2,4-di(5-hydroxy-3-oxapentylamino)-6-amino-1,3,5-triazine, 2,4,6-tris(5-hydroxy-3-oxapentylamino)-1,3,5-triazine, 6-aminohexylamino-substituted melamines such as 2-(6-aminohexylamino)-4,6-diamino-1,3,5-triazine, 2,4-di(6-aminohexylamino)-6-amino-1,3,5-triazine, 2,4,6-tris(6-aminohexylamino)-1,3,5-triazine or mixtures thereof, for example a mixture of 10 mol % of 2-(5-hydroxy-3-oxapentylamino)-4,6-diamino-1,3,5-triazine, 50 mol % of 2,4-di(5-hydroxy-3-oxapentylamino)-6-amino-1,3,5-triazine and 40 mol % of 2,4,6-tris(5-hydroxy-3-oxapentylamino)-1,3,5-triazine.

Formaldehyde is generally used in the form of an aqueous solution having a concentration from for example 40 to 50% by weight or in the form of compounds which donate formaldehyde, for example in the form of oligomeric or polymeric formaldehyde in solid form, such as paraformaldehyde, 1,3,5-trioxane or 1,3,5,7-tetroxocane.

Suitable phenols include phenols containing one or two hydroxyl groups such as phenol, unsubstituted or substituted by radicals selected from the group consisting of C₁-C₉-alkyl and hydroxyl and also C₁-C₄-alkanes substituted by 2 or 3 phenol groups, di(hydroxyphenyl) sulfones or mixtures thereof.

Preferred phenols include for example phenol, 4-methylphenol, 4-tert-butylphenol, 4-n-octylphenol, 4-n-nonylphenol, pyrocatechol, resorcinol, hydroquinone, 2,2-bis(4-hydroxyphenyl)-propane or 4,4'-dihydroxydiphenyl sulfone, particularly preferably phenol, resorcinol and 2,2-bis(4-hydroxyphenyl)-propane.

The dyes employed in the process of the present invention come from the class of the azo, anthraquinone, coumarin, methine or azamethine, quinophthalone or nitro dyes. They either are free of ionic groups or carry carboxyl and/or sulfo groups.

Suitable dyes which are free of ionic groups will now be more particularly described.

Suitable azo dyes include in particular monoazo or disazo dyes, for example those with a diazo component derived from an aniline or from a five-membered aromatic heterocyclic amine which has from one to three hetero atoms selected from the group consisting of nitrogen, oxygen and sulfur in the heterocyclic ring and may be fused with a benzene, thiophene, pyridine or pyrimidine ring.

Important monoazo or disazo dyes include for example those whose diazo component is derived for example from an aniline or from a heterocyclic amine of the pyrrole, furan,

thiophene, pyrazole, imidazole, oxazole, isoxazole, thiazole, isothiazole, triazole, oxadiazole, thiadiazole, benzofuran, benzothiophene, benzimidazole, benzoxazole, benzothiazole, benzisothiazole, pyridothiophene, pyrimidothiophene, thienothiophene or thienothiazole series.

Of particular suitability are those diazo components which come from an aniline or from a heterocyclic amine of the pyrrole, thiophene, pyrazole, thiazole, isothiazole, triazole, thiadiazole, benzothiophene, benzothiazole, benzisothiazole, pyridothiophene, pyrimidothiophene, thienothiophene or thienothiazole series.

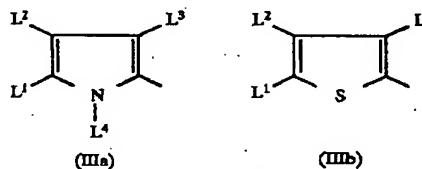
Also of importance are azo dyes with a coupling component of the aniline, aminonaphthalene, aminothiazole, diaminopyridine or hydroxypyridone series.

Of particular importance are azo dyes of the formula IIa

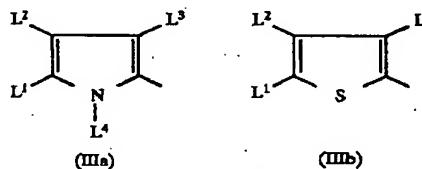


where

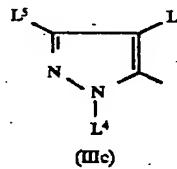
D¹ is a radical of the formula



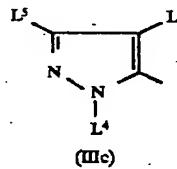
(IIIa)



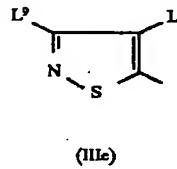
(IIIb)



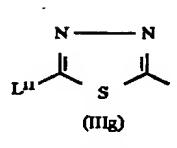
(IIIc)



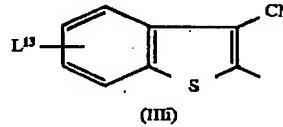
(IIId)



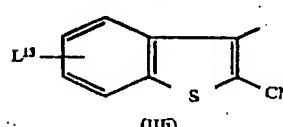
(IIIE)



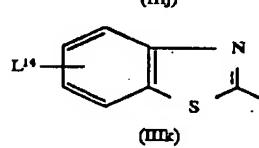
(IIIF)



(IIIG)

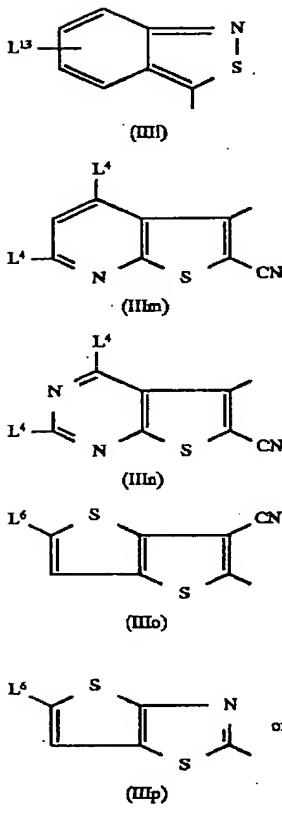


(IIIH)

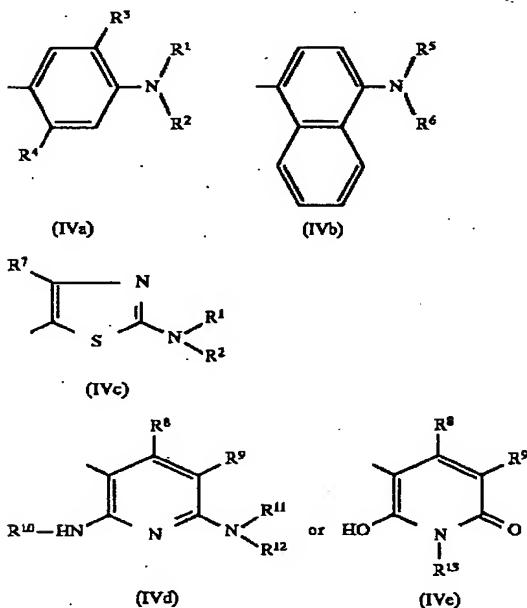


(IIIK)

-continued



K is hydroxyphenyl or a radical of the formula



where

*L*¹ is nitro, cyano, C_1 - C_6 -alkanoyl, benzoyl, C_1 - C_6 -alkylsulfonyl, substituted or unsubstituted phenylsulfonyl or a radical of the formula $—CH=T$, where T is hydroxyimino, C_1 - C_4 -alkoxyimino or a radical of an acidic $—CH$ compound,

*L*² is hydrogen, C_1 - C_6 -alkyl, halogen, hydroxyl, mercapto, unsubstituted or phenyl- or C_1 - C_4 -alkoxy-substituted C_1 - C_6 -alkoxy, substituted or unsubstituted phenoxy, unsubstituted or phenyl-substituted C_1 - C_6 -alkylthio, substituted or unsubstituted phenylthio, C_1 - C_6 -alkylsulfonyl or substituted or unsubstituted phenylsulfonyl,

*L*³ is cyano, C_1 - C_4 -alkoxycarbonyl or nitro,

*L*⁴ is hydrogen, C_1 - C_6 -alkyl or phenyl,

*L*⁵ is C_1 - C_6 -alkyl or phenyl,

*L*⁶ is hydrogen, cyano, C_1 - C_4 -alkoxycarbonyl, C_1 - C_6 -alkanoyl, thiocyanato or halogen,

*L*⁷ is nitro, cyano, C_1 - C_6 -alkanoyl, benzoyl, C_1 - C_4 -alkoxy-carbonyl, C_1 - C_6 -alkylsulfonyl, substituted or unsubstituted phenylsulfonyl or a radical of the formula $—CH=T$, where T is as defined above,

*L*⁸ is hydrogen, C_1 - C_6 -alkyl, cyano, halogen, unsubstituted or phenyl- or C_1 - C_4 -alkoxy-substituted C_1 - C_6 -alkoxy, unsubstituted or phenyl-substituted C_1 - C_6 -alkylthio, substituted or unsubstituted phenylthio, C_1 - C_6 -alkylsulfonyl, substituted or unsubstituted phenylsulfonyl or C_1 - C_4 -alkoxycarbonyl,

*L*⁹ is cyano, unsubstituted or phenyl-substituted C_1 - C_6 -alkyl, unsubstituted or phenyl-substituted C_1 - C_6 -alkylthio, substituted or unsubstituted phenyl, thiienyl, C_1 - C_4 -alkyl-thienyl, pyridyl or C_1 - C_4 -alkylpyridyl,

*L*¹⁰ is phenyl or pyridyl,

*L*¹¹ is trifluoromethyl, nitro, C_1 - C_6 -alkyl, phenyl, unsubstituted or phenyl-substituted C_1 - C_6 -alkylthio or C_1 - C_6 -dialkylamino,

*L*¹² is C_1 - C_6 -alkyl, phenyl, 2-cyanoethylthio or 2-(C_1 - C_4 -alkoxy-carbonyl)ethylthio,

*L*¹³ is hydrogen, nitro or halogen,

*L*¹⁴ is hydrogen, cyano, C_1 - C_4 -alkoxycarbonyl, nitro or halogen,

*L*¹⁵, *L*¹⁶ and *L*¹⁷ are identical or different and each is independently of the others hydrogen, C_1 - C_6 -alkyl, C_1 - C_6 -alkoxy, halogen, nitro, cyano, substituted or unsubstituted C_1 - C_4 -alkoxycarbonyl, C_1 - C_6 -alkylsulfonyl, substituted or unsubstituted phenylsulfonyl or substituted or unsubstituted phenylazo,

*R*¹ and *R*² are identical or different and each is independently of the other hydrogen, substituted or unsubstituted C_1 - C_6 -alkyl, with or without interruption by 1 or 2 oxygen atoms in ether function, C_5 - C_7 -cycloalkyl or C_3 - C_6 -alkenyl,

*R*³ is hydrogen, C_1 - C_6 -alkyl or C_1 - C_6 -alkoxy,

*R*⁴ is hydrogen, C_1 - C_6 -alkyl, C_1 - C_6 -alkoxy, C_1 - C_6 -alkylsulfonylamino, substituted or unsubstituted C_1 - C_6 -alkanoylamino or benzoylamino,

*R*⁵ and *R*⁶ are identical or different and each is independently of the other hydrogen or C_1 - C_6 -alkyl,

*R*⁷ is hydrogen, substituted or unsubstituted phenyl or thiienyl,

*R*⁸ is hydrogen or C_1 - C_6 -alkyl,

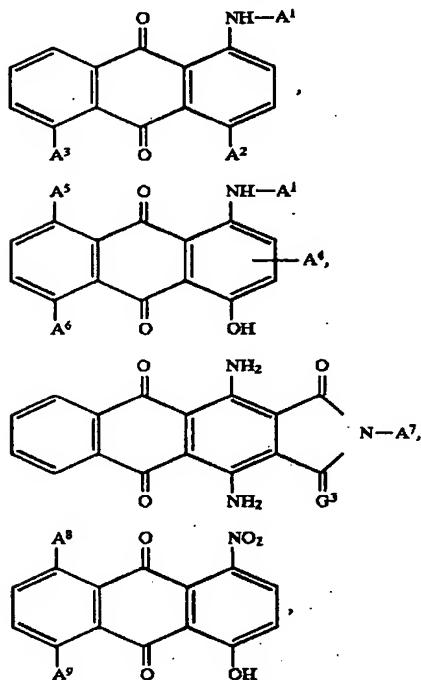
*R*⁹ is cyano, carbamoyl or acetyl,

*R*¹⁰, *R*¹¹ and *R*¹² are identical or different and each is independently of the others substituted or unsubstituted

C_1-C_{12} -alkyl, with or without interruption by 1 to 3 oxygen atoms in ether function, C_5-C_7 -cycloalkyl, substituted or unsubstituted phenyl, C_3-C_6 -alkenyl, substituted or unsubstituted benzoyl, C_1-C_8 -alkanoyl, C_1-C_6 -alkylsulfonyl or substituted or unsubstituted phenylsulfonyl, or R^{11} and R^{12} together with the nitrogen atom joining them together are a 5- or 6-membered saturated heterocyclic radical with or without further hetero atoms, and

R^{13} is hydrogen or C_1-C_6 -alkyl.

Suitable anthraquinone dyes come for example from the class of the 1-aminoanthraquinones. They conform for example to the formula Va, Vb, Vc or Vd



where

A¹ is hydrogen, C_1-C_8 -alkyl or substituted or unsubstituted phenyl,

A² is hydroxyl or the radical NH—A¹,

A³ is hydrogen or nitro,

A⁴ is halogen, hydroxyphenyl, C_1-C_4 -alkoxyphenyl or a radical of the formula



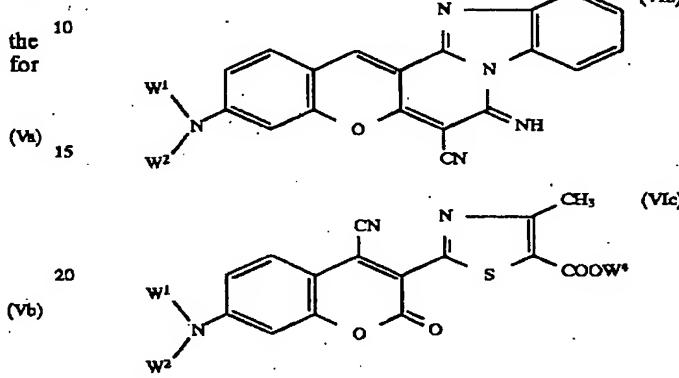
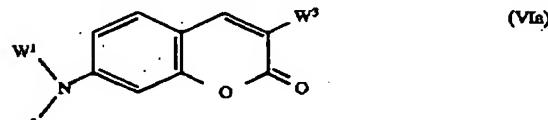
where G¹ is oxygen or sulfur and G² is hydrogen or C_1-C_8 -monoalkylsulfonyl whose alkyl chain may be interrupted by 1 or 2 oxygen atoms in ether function, one of the two radicals A⁵ and A⁶ is hydroxyl and the other is NH—A¹ or A⁵ and A⁶ are each hydrogen,

A⁷ is hydrogen or C_1-C_8 -alkyl with or without interruption by from 1 to 3 oxygen atoms in ether function, one of the two radicals A⁸ and A⁹ is hydroxyl and the other is aniline, and

G³ is oxygen or imino.

Suitable coumarin dyes come for example from the class of the 7-dialkylaminocoumarins. They conform for example

to the formula VIa, VIb or VIc

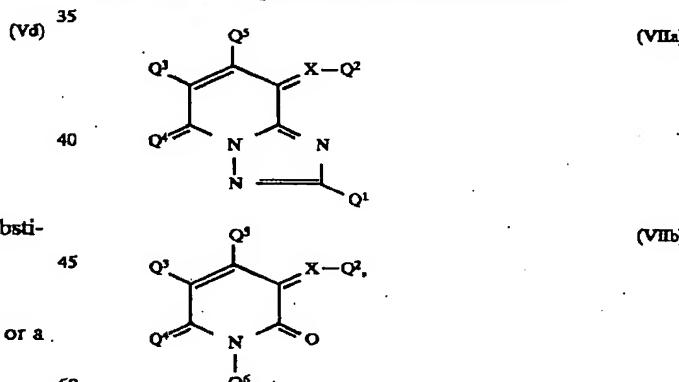


where

W¹ and W² are independently of each other C_1-C_4 -alkyl, W³ is benzimidazol-2-yl, 5-chlorobenzoxazol-2-yl, benzothiazol-2-yl, 4-hydroxyquinazolin-2-yl or 5-phenyl-1,3,4-thiadiazol-2-yl, and

W⁴ is C_1-C_8 -alkyl.

Suitable methine or azamethine dyes come for example from the class of the triazolopyridines or pyridines. They conform for example to the formula VIIa or VIIb



where

X is nitrogen or CH,
Q¹ is C_1-C_{20} -alkyl with or without substitution and with or without interruption by one or more oxygen atoms in ether function, substituted or unsubstituted phenyl or hydroxyl,

Q² is a 5-membered aromatic heterocyclic radical, Q³ is hydrogen, cyano, carbamoyl, carboxyl or C_1-C_4 -alkoxycarbonyl,

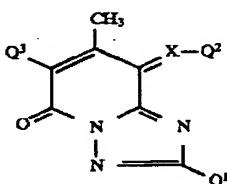
Q⁴ is oxygen or a radical of the formula C(CN)₂, C(CN)COO[—] or C(COOE¹)₂, where E¹ is in each case C_1-C_8 -alkyl with or without interruption by 1 or 2 oxygen atoms in ether function,

Q⁵ is hydrogen or C_1-C_4 -alkyl,

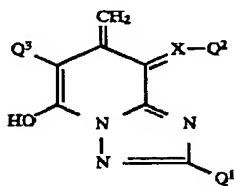
Q⁶ is C_1-C_{20} -alkyl with or without substitution and with or without interruption by one or more oxygen atoms in

ether function, substituted or unsubstituted phenyl, hydroxyl or a radical of the formula NE^2E^3 , where E^2 and E^3 are identical or different and each is independently of the other hydrogen, substituted or unsubstituted C_1-C_{12} -alkyl, C_5-C_7 -cycloalkyl, substituted or unsubstituted phenyl, substituted or unsubstituted pyridyl, substituted or unsubstituted C_1-C_{12} -alkanoyl, C_1-C_{12} -alkoxycarbonyl, substituted or unsubstituted C_1-C_{12} -alkylsulfonyl, C_5-C_7 -cycloalkylsulfonyl, substituted or unsubstituted phenylsulfonyl, substituted or unsubstituted pyridylsulfonyl, substituted or unsubstituted benzoyl, pyridylcarbonyl or thiencylcarbonyl, or E^2 and E^3 together with the nitrogen atom joining them together are unsubstituted or C_1-C_4 -alkyl-substituted succinimido, unsubstituted or C_1-C_4 -alkyl-substituted phthalimido or a five- or six-membered saturated heterocyclic radical with or without further hetero atoms.

The dyes of the formula VIIa or VIIb can exist in a plurality of tautomeric forms which are all encompassed by the claims. For example, the compounds of the formula VIIa (where Q^4 =oxygen and Q^5 =methyl) can exist inter alia in the following tautomeric forms:

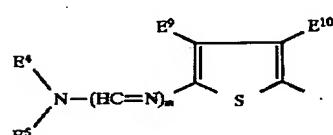
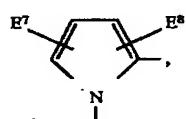
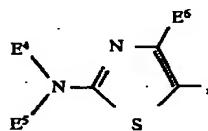


or



Q^2 can be derived for example from components of the pyrrole, thiazole, thiophene or indole series.

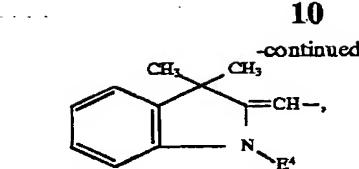
Important Q^2 radicals are for example those of the formulae VIIa to VIIId



(VIIId)

(VIIId)

(VIIId)



(VIIId)

where

m is 0 or 1,
 E^4 and E^5 are identical or different and are each independently of the other hydrogen or else the abovementioned radical R^1 , except for hydroxyl, or together with the nitrogen atom joining them together are a 5- or 6-membered saturated heterocyclic radical with or without further hetero atoms,

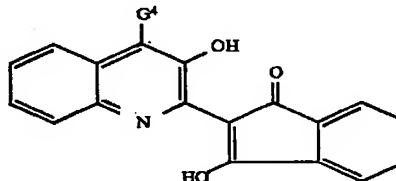
E^6 is hydrogen, halogen, C_1-C_8 -alkyl, unsubstituted or C_1-C_4 -alkyl- or C_1-C_4 -alkoxy-substituted phenyl, unsubstituted or C_1-C_4 -alkyl- or C_1-C_4 -alkoxy-substituted benzyl, cyclohexyl, thiencyl, hydroxyl or mono- $(C_1-C_8$ -alkyl)amino,

E^7 and E^8 are independently of each other hydrogen, hydroxyl, unsubstituted or phenyl- or C_1-C_4 -alkylphenyl-substituted C_1-C_8 -alkyl, unsubstituted or phenyl- or C_1-C_4 -alkylphenyl-substituted C_1-C_8 -alkoxy, C_1-C_8 -alkanoylamino, C_1-C_8 -alkylsulfonylamino or mono- or di(C_1-C_8 -alkyl)aminosulfonylamino,

E^9 is cyano, carbamoyl, mono- or di(C_1-C_8 -alkyl)carbamoyl, C_1-C_8 -alkoxycarbonyl or substituted or unsubstituted phenyl, and

E^{10} is halogen, hydrogen, C_1-C_4 -alkyl, C_1-C_4 -alkoxy, C_1-C_4 -alkylthio, unsubstituted or C_1-C_4 -alkyl- or C_1-C_4 -alkoxy-substituted phenyl or thiencyl.

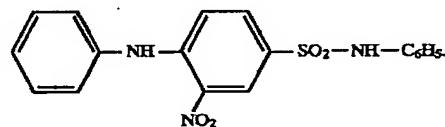
Particularly suitable quinophthalone dyes have a quinoline ring which is either unsubstituted or halogen-substituted in ring position 4. They conform for example to the formula IX



(IX)

where G^4 is hydrogen, chlorine or bromine.

A suitable nitro dye conforms for example to the formula X



(X)

(VIIId) 55 Any alkyl or alkenyl appearing in the abovementioned formulae may be straight-chain or branched.

Any substituted alkyl appearing in the abovementioned formulae may have as substituents for example, unless otherwise stated, cyclohexyl, phenyl, C_1-C_4 -alkylphenyl, C_1-C_4 -alkoxyphenyl, halophenyl, C_1-C_8 -alkanoyloxy, C_1-C_8 -alkylaminocarbonyloxy, C_1-C_{20} -alkoxycarbonyl, C_1-C_{20} -alkoxycarbonyloxy, in which case the alkyl chain in the last two radicals mentioned may be interrupted by from 1 to 4 oxygen atoms in ether function and/or may be phenyl- or

60 phenoxo-substituted, cyclohexyloxy, phenoxy, halogen, hydroxyl or cyano. The number of substituents in substituted alkyl is generally 1 or 2.

11

In any oxygen-interrupted alkyl appearing in the above-mentioned formulae the number of interrupting oxygen atoms in ether function, unless otherwise stated, is preferably from 1 to 4, especially 1 or 2.

Any substituted phenyl or pyridyl appearing in the above-mentioned formulae may have as substituents for example, unless otherwise stated, C_1-C_6 -alkyl, C_1-C_6 -alkoxy, halogen, especially chlorine or bromine, nitro or carboxyl. The number of substituents in substituted phenyl or pyridyl is generally from 1 to 3.

Examples will now be mentioned of the radicals in the formulae II to V.

$L^2, L^4, L^5, L^8, L^9, L^{11}, L^{12}, L^{15}, L^{16}, L^{17}, R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^8, R^{10}, R^{11}, R^{12}$ and R^{13} are each for example methyl, ethyl, propyl, isopropyl, butyl, isobutyl, sec-butyl, 15 pentyl, isopentyl, neopentyl, tert-pentyl, hexyl or 2-methylpentyl.

L^2 may also be for example benzyl or 1- or 2-phenylethyl.

L^2, L^4, L^8 and L^{11} may each also be for example methylthio, ethylthio, propylthio, isopropylthio, butylthio, 20 isobutylthio, pentylthio, hexylthio, benzylthio or 1- or 2-phenylethylthio.

L^2 and L^8 may each also be for example phenylthio, 25 2-methylphenylthio, 2-methoxyphenylthio or 2-chlorophenylthio.

$L^2, L^4, L^5, L^{15}, L^{16}, L^{17}, R^3$ and R^4 may each also be for example methoxy, ethoxy, propoxy, isopropoxy, butoxy, isobutoxy, sec-butoxy, pentyloxy, isopentyloxy, neopentyloxy, tert-pentyloxy, hexyloxy or 2-methylpentyloxy.

L^6 is and each of $L^2, L^4, L^{13}, L^{14}, L^{15}, L^{16}$ and L^{17} may further also be for example fluorine, chlorine or bromine.

L^7 is and each of $L^1, L^2, L^4, L^5, L^{15}, L^{16}, L^{17}, R^{10}, R^{11}$ and R^{12} may further also be for example methylsulfonyl, 35 ethylsulfonyl, propylsulfonyl, isopropylsulfonyl, butylsulfonyl, isobutylsulfonyl, sec-butylsulfonyl, pentylsulfonyl, isopentylsulfonyl, neopentylsulfonyl, hexylsulfonyl, phenylsulfonyl, 2-methylphenylsulfonyl, 2-methoxyphenylsulfonyl or 2-chlorophenylsulfonyl.

L^8 is and each of $L^2, L^4, L^5, L^{14}, L^{15}, L^{16}$ and L^{17} may further also be for example methoxycarbonyl, ethoxycarbonyl, propoxycarbonyl, isopropoxycarbonyl, butoxycarbonyl, isobutoxycarbonyl or sec-butoxycarbonyl.

L^{15}, L^{16} and L^{17} may each also be for example 2-phenoxyethoxycarbonyl, 2- or 3-phenoxy- 45 propoxycarbonyl, 2- or 4-phenoxybutoxycarbonyl, phenylazo, 4-nitrophenylazo or 2,4-dinitro-6-bromophenylazo.

L^2 and L^8 may each also be for example 2-methoxyethoxy, 2-ethoxyethoxy, 2- or 50 3-methoxypropoxy, 2- or 3-ethoxypropoxy, 2- or 4-methoxybutoxy, 2- or 4-ethoxybutoxy, 5-methoxypentyloxy, 5-ethoxypentyloxy, 6-methoxyhexyloxy, 6-ethoxyhexyloxy, benzyloxy or 1- or 2-phenylethoxy.

L^{11} may also be for example dimethylamino, diethylamino, diisopropylamino, dibutylamino, dipentylamino, dihexylamino or N-methyl-N-ethylamino.

L^{12} may also be for example 2-methoxycarbonylethylthio or 2-ethoxycarbonylethylthio.

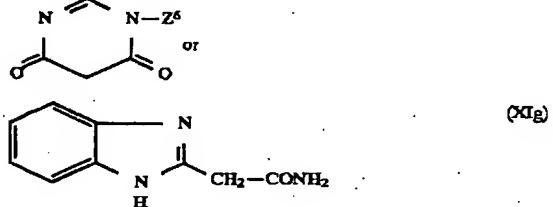
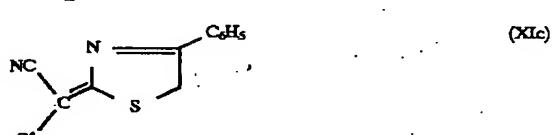
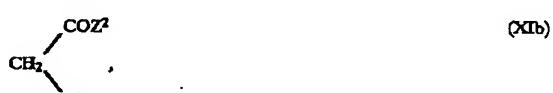
R^1, R^2, R^{11}, R^{12} and R^{13} may each also be for example cyclopentyl, cyclohexyl or cycloheptyl.

L^9 may also be for example phenyl, 2-, 3- or 4-methylphenyl, 2,4-dimethylphenyl, 2-, 3- or 4-methoxyphenyl, 2-, 3- or 4-chlorophenyl, 2- or 3-methylthienyl or 2-, 3- or 4-methylpyridyl.

12

L^1, L^6 and L^7 may each also be for example formyl, acetyl, propionyl, butyryl, pentanoyl or hexanoyl.

In a $-\text{CH}=\text{T}$ radical L^1 or L^7 where T is derived from an acidic $-\text{CH}$ compound H_2T said acidic $-\text{CH}$ compounds H_2T can for example be compounds of the formula



where

Z^1 is cyano, nitro, C_1-C_4 -alkanoyl, substituted or unsubstituted benzoyl, C_1-C_4 -alkylsulfonyl, substituted or unsubstituted phenylsulfonyl, C_1-C_4 -alkoxycarbonyl, C_3-C_4 -alkenyloxy carbonyl, phenoxy carbonyl, carbamoyl, mono- or di(C_1-C_4 -alkyl)-carbamoyl, substituted or unsubstituted phenylcarbamoyl, substituted or unsubstituted phenyl, 2-benzothiazolyl, 2-benzimidazolyl, 5-phenyl-1,3,4-thiadiazol-2-yl or 2-hydroxy-3-quinoxalinyl,

Z^2 is C_1-C_4 -alkyl, C_1-C_4 -alkoxy or C_3-C_4 -alkenyloxy,

Z^3 is C_1-C_4 -alkoxycarbonyl, C_3-C_4 -alkenyloxy carbonyl, phenylcarbamoyl or 2-benzimidazolyl,

Z^4 is cyano, C_1-C_4 -alkoxycarbonyl or C_3-C_4 -alkenyloxy carbonyl,

Z^5 is hydrogen or C_1-C_4 -alkyl,

Z^6 is hydrogen, C_1-C_4 -alkyl or phenyl, and

Z^7 is C_1-C_4 -alkyl.

Attention is drawn to the radical derived from compounds of the formula XIa, XIb or XIc where Z^1 is cyano, C_1-C_4 -alkanoyl, C_1-C_4 -alkoxycarbonyl or C_3-C_4 -

13

alkenyloxycarbonyl, Z^2 is C_1-C_4 -alkyl, C_1-C_4 -alkoxy or C_3-C_4 -alkenylloxy, Z^3 is C_1-C_4 -alkoxycarbonyl or C_3-C_4 -alkenyloxycarbonyl and Z^4 is cyano.

Particular attention is drawn to the radical derived from compounds of the formula XIa, XIb or XIc where Z^1 is cyano, C_1-C_4 -alkoxycarbonyl or C_3-C_4 -alkenyloxycarbonyl, Z^2 is C_1-C_4 -alkoxy or C_2-C_4 -alkenylloxy, Z^3 is C_1-C_4 -alkoxycarbonyl or C_3-C_4 -alkenyloxycarbonyl and Z^4 is cyano.

R^{10} , R^{11} and R^{12} may each also be for example heptyl, octyl, 2-ethylhexyl, nonyl, decyl, undecyl, dodecyl, 4,7-dioxanonyl, 4,8-dioxadecyl, 4,6-dioxaundecyl, 3,6,9-trioxaundecyl, 4,7,10-trioxaundecyl or 4,7,10-trioxadodecyl.

R^1 , R^2 , R^{10} , R^{11} and R^{12} may each also be for example 2-methoxyethyl, 2-ethoxyethyl, 2-propoxyethyl, 2-butoxyethyl, 2-isobutoxyethyl, 2- or 3-methoxypropyl, 1-methoxyprop-2-yl, 2- or 3-ethoxypropyl or 2- or 3-propoxypropyl, 3,6-dioxaheptyl, 3,6-dioxaoctyl, 4,7-dioxaoctyl, 2-hydroxyethyl, 3-hydroxypropyl, 4-hydroxybutyl, 2-cyclohexyloxyethyl, 2- or 3-cyclohexyloxypropyl, 2- or 4-cyclohexyloxybutyl, 2-phenoxyethyl, 2-phenoxypropyl, 3-phenoxypropyl, 4-phenoxybutyl, 2-methoxycarbonylethyl, 2-ethoxycarbonylethyl, 2- or 3-methoxycarbonylpropyl, 2- or 3-ethoxycarbonylpropyl, 2- or 3-butoxycarbonylpropyl, 4-methoxycarbonylbutyl, 4-ethoxycarbonylbutyl, 2-cyanoethyl, 2- or 3-cyanopropyl, 4-cyanobutyl, 2-cyclohexyethyl, 2- or 3-cyclohexylpropyl, benzyl, 1- or 2-phenylethyl, 2-acetoxyethyl, 2-propionyloxyethyl, 2- or 3-acetoxypropyl, prop-2-en-1-yl, 2-naethyl-prop-2-en-1-yl, but-2-en-1-yl or but-3-en-1-yl.

R^{11} and R^{12} combined with the nitrogen atom joining them together into a five- or six-membered saturated heterocyclic radical with or without further hetero atoms may be for example pyrrolidinyl, piperidinyl, morpholinyl, thiomorpholinyl, thiomorpholinyl S,S-dioxide, piperazinyl or $N-(C_1-C_4\text{-alkyl})$ piperazinyl, such as N -methyl- or N -ethyl-piperazinyl.

R^{10} , R^{11} and R^{12} may each also be for example formyl, acetyl, propionyl, butyryl, isobutyryl, pentanoyl, hexanoyl, heptanoyl, octanoyl, 2-ethylhexanoyl, benzoyl, 2-, 3- or 4-methylbenzoyl, 2-, 3- or 4-methoxybenzoyl or 2-, 3- or 4-chlorobenzoyl.

Examples will now be mentioned of the radicals in the formulae Va to Vd.

A^1 and A^7 are each for example methyl, ethyl, propyl, isopropyl, butyl, isobutyl, sec-butyl, tert-butyl, pentyl, isopentyl, neopentyl, tert-pentyl, hexyl, 2-methylpentyl, heptyl, 1-ethylpentyl, octyl, 2-ethylhexyl or isoctyl.

A^7 may also be for example 2-methoxyethyl, 2-ethoxyethyl, 2-propoxyethyl, 2-isopropoxyethyl, 2-butoxyethyl, 2- or 3-methoxypropyl, 2- or 3-ethoxypropyl, 2- or 3-propoxypropyl, 2- or 3-butoxypropyl, 2- or 4-methoxybutyl, 2- or 4-ethoxybutyl, 2- or 4-propoxybutyl, 3,6-dioxaheptyl, 3,6-dioxaoctyl, 4,8-dioxanonyl, 3,7-dioxaoctyl, 3,7-dioxanonyl, 4,7-dioxaoctyl, 4,7-dioxanonyl, 2- or 4-butoxybutyl, 4,8-dioxadecyl, 3,6,9-trioxaundecyl or 3,6,9-trioxaundecyl.

A^1 may also be for example phenyl, 2-, 3- or 4-methylphenyl, 2-, 3- or 4-ethylphenyl, 2-, 3- or 4-propylphenyl, 2-, 3- or 4-isopropylphenyl, 2-, 3- or 4-butylphenyl, 2,4-dimethylphenyl, 2-, 3- or 4-methoxyphenyl, 2-, 3- or 4-ethoxyphenyl, 2-, 3- or 4-isobutoxyphenyl or 2,4-dimethoxyphenyl.

A^4 is for example fluorine, chlorine, bromine, 2-, 3- or 4-methoxyphenyl or 2-, 3- or 4-ethoxyphenyl.

14

G^2 is for example methylsulfamoyl, ethylsulfamoyl, propylsulfamoyl, isopropylsulfamoyl, butylsulfamoyl, pentylsulfamoyl, hexylsulfamoyl, heptylsulfamoyl, octylsulfamoyl or 4-oxahexylsulfamoyl.

Examples will now be mentioned of the radicals in the formulae VIa to VIc.

W^1 , W^2 and W^4 are each for example methyl, ethyl, propyl, isopropyl, butyl, isobutyl, sec-butyl or tert-butyl.

W^4 may also be for example pentyl, isopentyl, neopentyl, tert-pentyl, hexyl, 2-methylpentyl, heptyl, 1-ethylpentyl, octyl, 2-ethylhexyl or isoctyl.

Examples will now be mentioned of the radicals in the formulae VIIa and VIIb.

Q^1 , Q^5 , Q^6 , E^1 , E^2 , E^3 , E^4 , E^5 , E^6 , E^7 , E^8 and E^{10} are each for example methyl, ethyl, propyl, isopropyl, butyl, isobutyl, sec-butyl or tert-butyl.

Q^1 , Q^6 , E^1 , E^2 , E^3 , E^4 , E^5 , E^6 , E^7 and E^8 may each also be for example pentyl, isopentyl, neopentyl, tert-pentyl, hexyl, 2-methylpentyl, heptyl, 1-ethylpentyl, octyl, 2-ethylhexyl or isoctyl.

Q^1 , E^2 and E^3 may each also be for example nonyl, isononyl, decyl, isodecyl, undecyl or dodecyl.

Q^1 may also be for example tridecyl, isotridecyl, tetradecyl, pentadecyl, hexadecyl, heptadecyl, octadecyl, nonadecyl, eicosyl (the above designations isoctyl, isononyl, isodecyl and isotridecyl are trivial names derived from the oxo process alcohols—cf. Ullmann's Enzyklopädie der technischen Chemie, 4th Edition, Volume 7, pages 215 to 217, and Volume 11, pages 435 and 436), 2-methoxycarbonylethyl, benzyl, 1- or 2-phenylethyl, 3-benzylxypropyl, phenoxyethyl, 6-phenoxy-4-oxahexyl, 8-phenoxy-4-oxaoctyl, 2-, 3- or 4-chlorophenyl or 2-, 3- or 4-carboxyphenyl.

Q^1 and E^1 may each also be for example 2-methoxyethyl, 2-ethoxyethyl, 2-propoxyethyl, 2-isopropoxyethyl, 2-butoxyethyl, 2- or 3-methoxypropyl, 2- or 3-ethoxypropyl, 2- or 3-propoxypropyl, 2- or 3-butoxypropyl, 2- or 4-methoxybutyl, 2- or 4-ethoxybutyl, 2- or 4-propoxybutyl, 3,6-dioxaheptyl, 3,6-dioxaoctyl, 4,8-dioxanonyl, 3,7-dioxaoctyl, 3,7-dioxanonyl, 4,7-dioxaoctyl, 4,7-dioxanonyl, 2- or 4-butoxybutyl or 4,8-dioxadecyl.

Q^1 may also be for example 3,6,9-trioxaundecyl, 3,6,9-trioxaundecyl, 3,6,9-trioxaundecyl, 3,6,9,12-tetraoxatridecyl, 3,6,9,12-tetraoxatetradecyl, 11-oxahexadecyl, 13-butyl-11-oxahexadecyl or 4,11-dioxaundecyl.

Q^3 , E^2 , E^3 and E^9 are each for example methoxycarbonyl, ethoxycarbonyl, propoxycarbonyl, isopropoxycarbonyl, butoxycarbonyl, isobutoxycarbonyl or sec-butoxycarbonyl.

E^9 may also be for example mono- or dimethylcarbamoyl, mono- or diethylcarbamoyl, mono- or dipropylcarbamoyl, mono- or diisopropylcarbamoyl, mono- or dibutylcarbamoyl or N -methyl-N-butylcarbamoyl.

E^7 , E^8 and E^{10} may each also be for example methoxy, ethoxy, propoxy, isopropoxy, butoxy, isobutoxy or sec-butoxy.

E^{10} may also be for example methylthio, ethylthio, propylthio, isopropylthio, butylthio, isobutylthio or sec-butylthio.

Q^1 , E^2 , E^3 and E^{10} may each also be for example phenyl, 2-, 3- or 4-methylphenyl, 2-, 3- or 4-ethylphenyl, 2-, 3- or 4-propylphenyl, 2-, 3- or 4-isopropylphenyl, 2-, 3- or 4-butylphenyl, 2,4-dimethylphenyl, 2-, 3- or 4-methoxyphenyl, 2-, 3- or 4-ethoxyphenyl, 2-, 3- or 4-isobutoxyphenyl or 2,4-dimethoxyphenyl.

Q^1 , E^2 and E^3 may each also be for example 2-hydroxyethyl, 2- or 3-hydroxypropyl, 2-cyanoethyl, 2- or

3-cyanopropyl, 2-acetoxyethyl, 2- or 3-acetoxypropyl, 2-isobutyryloxyethyl, 2- or 3-isobutyryloxypropyl, 2-methoxycarbonylethyl, 2- or 3-methoxycarbonylpropyl, 2-ethoxycarbonylethyl, 2- or 3-ethoxycarbonylpropyl, 2-methoxycarbonyloxyethyl, 2- or 3-methoxycarbonyloxypropyl, 2-ethoxycarbonyloxyethyl, 2- or 3-ethoxycarbonyloxypropyl, 2-butoxycarbonyloxyethyl, 2- or 3-butoxycarbonyloxypropyl, 2-(2-phenyl-ethoxycarbonyloxy)ethyl, 2- or 3-(2-phenyl-ethoxycarbonyloxy)propyl, 2-(2-ethoxyethoxycarbonyloxy)ethyl or 2- or 3-(2-ethoxyethoxycarbonyloxy)propyl.

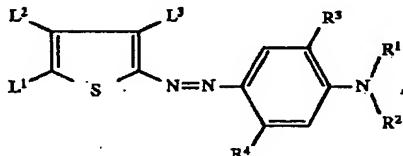
E^2 and E^3 may each also be for example pyridyl, 2-, 3- or 4-methylpyridyl, 2-, 3- or 4-methoxypyridyl, formyl, acetyl, propionyl, butyryl, isobutyryl, pentanoyl, hexanoyl, heptanoyl, octanoyl, 2-ethylhexanoyl, methylsulfonyl, ethylsulfonyl, propylsulfonyl, isopropylsulfonyl, butylsulfonyl, cyclopentylsulfonyl, cyclohexylsulfonyl, cycloheptylsulfonyl, phenylsulfonyl, tolylsulfonyl, pyridylsulfonyl, benzoyl, 2-, 3- or 4-methylbenzoyl, 2-, 3- or 4-methoxybenzoyl, thien-2-ylcarbonyl, thien-3-ylcarbonyl, cyclopentyl, cyclohexyl or cycloheptyl.

E^2 and E^3 or E^4 and E^5 combined with the nitrogen atom joining them together into a five- or six-membered saturated heterocyclic radical with or without further hetero atoms may be for example pyrrolidinyl, piperidinyl, morpholinyl, 25 piperazinyl or $N-(C_1-C_4\text{-alkyl})$ piperazinyl.

Particularly suitable monoazo dyes are those of the formula IIa where D^1 is a radical of the formula IIIb.

Particularly suitable monoazo dyes further include those of the formula Ia where K^1 is a radical of the formula IVa or 30 IVd.

Particular attention is drawn to monoazo dyes of the formula IIb



(IIb) 35

where

L^1 is nitro, cyano, C_1-C_6 -alkanoyl or a radical of the formula $-\text{CH}=\text{T}$ where T is a radical of an acidic- CH compound,

L^2 is C_1-C_6 -alkyl, halogen, unsubstituted or phenyl- or C_1-C_4 -alkoxy-substituted C_1-C_6 -alkoxy,

L^3 is cyano, C_1-C_4 -alkoxycarbonyl or nitro,

R^1 and R^2 are independently of each other hydrogen, substituted or unsubstituted C_1-C_6 -alkyl with or without interruption by 1 or 2 oxygen atoms in ether function, or C_3-C_6 -alkenyl,

R^3 is hydrogen, C_1-C_6 -alkyl or C_1-C_6 -alkoxy, and

R^4 is hydrogen, C_1-C_6 -alkyl, C_1-C_6 -alkoxy, C_1-C_6 -alkylsulfonylamino or substituted or unsubstituted C_1-C_6 -alkanoylamino.

Particularly suitable methine or azamethine dyes conform to the formula VIIa or VIIb where R^5 is methyl.

Particularly suitable methine or azamethine dyes further conform to the formula VIIa or VIIb where Q^5 is cyano.

Particularly suitable methine or azamethine dyes further conform to the formula VIIa or VIIb where Q^4 is oxygen.

Particularly suitable azamethine dyes further conform to the formula VII where X is nitrogen.

Particularly suitable methine dyes further conform to the formula VII where X is CH .

Particularly suitable methine or azamethine dyes further conform to the formula VIIa or VIIb where Q^2 is a radical of the pyrrole, thiazole or thiophene series.

Particularly suitable methine or azamethine dyes further conform to the formula VIIa where Q^1 is C_1-C_6 -alkyl with or without substitution by C_1-C_6 -alkanoyloxy, C_1-C_6 -alkoxycarbonyl, whose alkyl chain may be interrupted by 1 or 2 oxygen atoms in ether function, phenyl or C_1-C_6 -alkylphenyl and with or without interruption by 1 or 2 oxygen atoms in ether function.

Particularly suitable methine or azamethine dyes further conform to the formula VIIb where Q^6 is a radical of the formula NE^2E^3 where E^2 and E^3 are independently of each other substituted or unsubstituted C_1-C_{12} -alkanoyl or substituted or unsubstituted benzoyl or else E^2 is hydrogen.

Particular attention is drawn to methine or azamethine dyes of the formula VIIb where Q^6 is a radical of the formula NE^2E^3 where E^2 and E^3 are independently of each other C_1-C_6 -alkanoyl or benzoyl or else E^2 is hydrogen.

Particular attention is further drawn to methine or azamethine dyes of the formula VIIa where Q^1 is alkyl, alkoxyalkyl, alkanoyloxyalkyl or alkoxy carbonylalkyl, which radicals have up to 12 carbon atoms each, unsubstituted or methyl-substituted benzyl or unsubstituted or methyl-substituted phenyl.

Particular attention is further drawn to methine or azamethine dyes of the formula VIIa or VIIb where Q^2 is a radical of the abovementioned formula VIIa or VIIc, especially VIIa, where

E^4 and E^5 are independently of each other alkyl, alkoxyalkyl, alkanoyloxyalkyl or alkoxy carbonylalkyl, which radicals have up to 12 carbon atoms each, hydrogen, unsubstituted or methyl-substituted benzyl or unsubstituted or methyl-substituted phenyl,

E^6 is hydrogen, C_1-C_4 -alkyl, unsubstituted or C_1-C_4 -alkyl- or C_1-C_4 -alkoxy-substituted phenyl, benzyl or thiencyl,

E^7 is cyano,

E^{10} is halogen, hydrogen, C_1-C_4 -alkyl, C_1-C_4 -alkoxy, C_1-C_4 -alkylthio, unsubstituted or C_1-C_4 -alkyl-substituted phenyl or thiencyl, and

n is 0.

Particularly suitable quinophthalone dyes conform to the formula IX where G^4 is hydrogen or bromine.

The monoazo dyes of the formula IIa are known per se and have been described in large numbers, for example in K. Venkataraman, The Chemistry of Synthetic Dyes, Vol. VI, Academic Press, New York, London, 1972, or EP-A-201 896.

The anthraquinone dyes of the formula Va to Vc are likewise known per se and described for example in D. R. Waring, G. Hallas, The Chemistry and Application of Dyes, pages 107 to 118, Plenum Press, New York, London, 1990.

The coumarin dyes of the formula VIa to VIc are likewise known per se and described for example in Ullmann's Enzyklopädie der technischen Chemie, 4th Edition, Volume 17, page 469.

The methine or azamethine dyes of the formula VIIa and VIIb are likewise known per se and described for example in U.S. Pat. No. 5,079,365 and WO-A-9219684.

The quinophthalone dyes of the formula IX are likewise known per se and described for example in EP-83 553.

The nitro dye of the formula X is commonly referred to as C. I. Disperse Yellow 42 (10 338).

Suitable dyes with carboxyl and/or sulfo groups will now be more particularly described. These dyes are in particular azo or anthraquinone dyes.

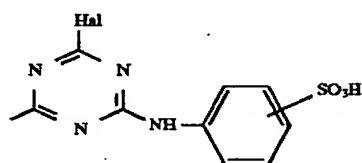
Of azo dyes, it is monoazo or disazo dyes, which may also be metallized, which are notable, in particular those which have from 1 to 6 carboxyl and/or sulfo groups.

Important azo dyes are for example those whose diazo component is derived from an aniline or aminonaphthalene.

Important azo dyes further include for example those whose coupling component is derived from an aniline, naphthalene, pyrazolone, aminopyrazole, diaminopyridine, pyridone or acylacetarylidyne.

Specific examples include metal-free or metallized (metal complexes) azo dyes of the phenyl-azo-naphthalene, phenyl-azo-1-phenylpyrazol-5-one, phenyl-azo benzene, naphthyl-azo-benzene, phenyl-azo-aminonaphthalene, naphthyl-azo-naphthalene, naphthyl-azo-1-phenylpyrazol-5-one, phenyl-azo-pyridone, phenyl-azo-aminopyridine, naphthyl-azo-pyridone, naphthyl-azo-aminopyridine or stilbyl-azo-benzene series.

The azo dyes may additionally contain a reactive group, for example the radical of the formula



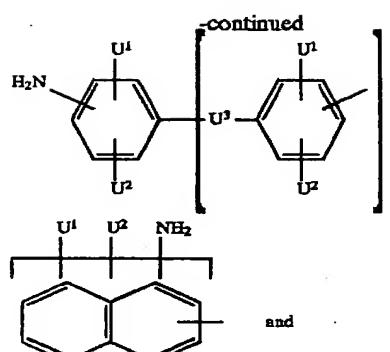
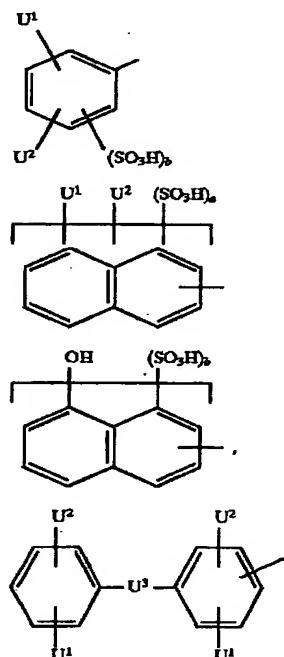
which is linked either to the diazo component or to the coupling component via a substituted or unsubstituted amino group.

Of particular importance are azo dyes of the formula IIc



(IIc), 35

where D^2 is a radical of the formula

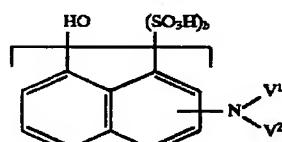


(XIIIc)

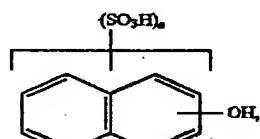
or

(XIIIf)

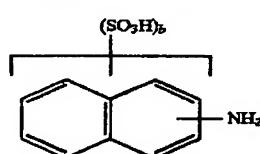
K^2 is a radical of the formula



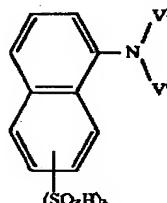
(XIIIf)



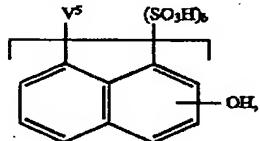
(XIIIf)



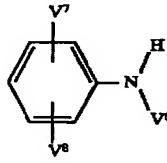
(XIIIf)



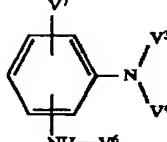
(XIIIf)



(XIIIf)

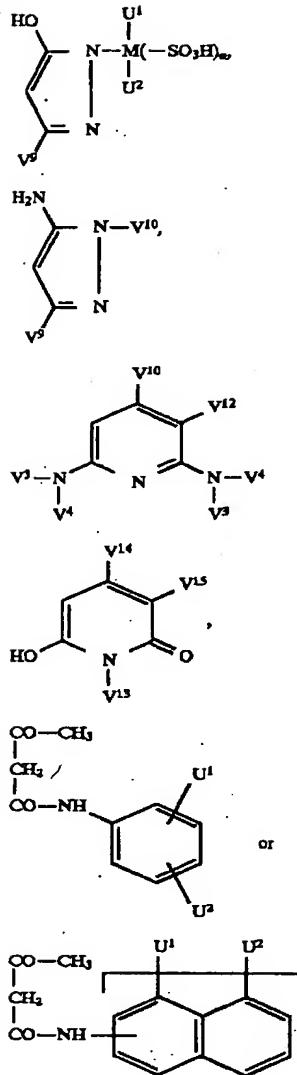


(XIIIf)



(XIIIf)

-continued



where

a is 0, 1, 2 or 3,

b is 0, 1 or 2,

c is 0 or 1,

U¹ is hydrogen, methyl, ethyl, methoxy, ethoxy, acetyl, cyano, carboxyl, hydroxysulfonyl, C₁-C₄-alkoxycarbonyl, hydroxyl, carbamoyl, C₁-C₄-monoalkylcarbamoyl or -dialkylcarbamoyl, fluorine, chlorine, bromine or trifluoromethyl,U² is hydrogen, methyl, ethyl, methoxy, ethoxy, cyano, carboxyl, hydroxysulfonyl, acetyl, amino, C₁-C₄-alkoxycarbonyl, carbamoyl, C₁-C₄-monoalkylcarbamoyl or -dialkylcarbamoyl, fluorine, chlorine, nitro, sulfamoyl, C₁-C₄-monoalkylsulfamoyl or -dialkylsulfamoyl, C₁-C₄-alkylsulfonyl, phenylsulfonyl or phenoxy, andU³ is a direct bond, oxygen, sulfur or the group —NHCO—, —NH—CO—NH—, —CONH—, —CO—, —NHSO₂—, —SO₂NH—, —SO₂—, —CH=CH—, —CH₂—CH₂—, —CH₂—, —NH—, or —N=N—,

(XIIIb) 5 V¹ is hydrogen or C₁-C₄-alkyl,
V² is hydrogen, C₁-C₄-alkyl or phenyl which may be substituted by C₁-C₅-alkyl, C₁-C₄-alkoxy, chlorine, bromine or hydroxysulfonyl,

(XIII) 10 V³ is hydrogen or C₁-C₄-alkyl which may be substituted by hydroxyl, cyano, carboxyl, hydroxysulfonyl, sulfato, methoxycarbonyl, ethoxycarbonyl or acetoxy,
V⁴ is hydrogen, C₁-C₄-alkyl which may be hydroxyl, cyano-, carboxyl-, hydroxysulfonyl-, sulfato-, methoxycarbonyl-, ethoxycarbonyl- or acetoxy-substituted, benzyl or phenyl which may be substituted by C₁-C₄-alkyl, C₁-C₄-alkoxy, chlorine or hydroxysulfonyl,

(XIII) 15 V⁵ is C₁-C₅-alkylureido, phenylureido, which may be chlorine-, methyl-, methoxy-, nitro-, hydroxysulfonyl- or carboxyl-substituted, C₁-C₆-alkanoylamino, which may be hydroxysulfonyl- or chlorine-substituted, cyclohexanoylamino, benzoylamino, which may be chlorine-, methyl-, methoxy-, nitro-, hydroxysulfonyl- or carboxyl-substituted, or hydroxyl,

(XIII) 20 V⁶ is hydrogen, C₁-C₆-alkyl, which may be phenyl-, C₁-C₄-alkoxy-, hydroxyl-, phenoxy- or C₁-C₄-alkanoyloxy-substituted, C₅-C₇-cycloalkyl, hydroxysulfonylphenyl, C₁-C₄-alkanoyl, carbamoyl, C₁-C₄-monoalkylcarbamoyl or -dialkylcarbamoyl, phenylcarbamoyl or cyclohexylcarbamoyl,

(XIII) 25 V⁷ is methoxy, ethoxy, chlorine, bromine, hydroxysulfonyl, acetyl, amino, ureido, methylsulfonylamino, ethylsulfonylamino, dimethylaminosulfonylamino, methylamino, ethylamino, dimethylamino or diethylamino,

(XIII) 30 V⁸ is hydrogen, methyl, ethyl, methoxy, ethoxy, hydroxysulfonyl, chlorine or bromine,

(XIII) 35 M is the radical of a benzene or naphthalene ring,

(XIII) 40 V⁹ is methyl, carboxyl, C₁-C₄-alkoxycarbonyl or phenyl,
V¹⁰ C₁-C₄-alkyl, cyclohexyl, benzyl or phenyl which may be substituted by fluorine, chlorine, bromine, methyl, methoxy, nitro, hydroxysulfonyl, carboxyl, acetyl, acetyl, acetyl, amino, methylsulfonyl, sulfamoyl or carbamoyl,

(XIII) 45 V¹¹ is hydrogen or C₁-C₄-alkyl which may be substituted by methoxy, ethoxy or cyano,

(XIII) 50 V¹² is hydrogen, methyl, hydroxysulfonylmethyl, hydroxysulfonyl, cyano or carbamoyl,

(XIII) 55 V¹³ is hydrogen, C₁-C₄-alkyl which may be phenyl, hydroxysulfonylphenyl, hydroxyl, amino, methoxy, ethoxy, carboxyl, hydroxysulfonyl, acetyl, amino, benzoylamino- or cyano-substituted, cyclohexyl, phenyl which may be carboxyl, hydroxysulfonyl, benzoylamino, acetyl, amino, methoxy, methoxy-, cyano- or chlorine-substituted, or amino which is substituted by phenyl, C₁-C₄-alkyl, acetyl or benzoyl,

(XIII) 60 V¹⁴ is C₁-C₄-alkyl, phenyl, hydroxyl, cyano, acetyl, benzoyl, carboxyl, methoxycarbonyl, carbamoyl or hydroxysulfonylmethyl and

(XIII) 65 V¹⁵ is hydrogen, chlorine, bromine, acetyl, amino, nitro, hydroxysulfonyl, sulfamoyl, methylsulfonyl, phenylsulfonyl, carboxyl, methoxycarbonyl, acetyl, benzoyl, carbamoyl, cyano or hydroxysulfonylmethyl, with the proviso that at least one carboxyl and/or sulfo group is present in the molecule.

Aromatic amines which are suitable for use as diazo components and which are derived from the formula XIIa, XIIb, XIIc or XIIId are for example aniline, 2-methoxyaniline, 2-methylaniline, 4-chloro-2-

aminoanisole, 4-methylaniline, 4-methoxyaniline, 2-methoxy-5-methylaniline, 2,5-dimethoxyaniline, 2,5-dimethylaniline, 2,4-dimethylaniline, 2,5-dieethoxyaniline, 2-chloroaniline, 3-chloroaniline, 4-chloroaniline, 2,5-dichloroaniline, 4-chloro-2-nitroaniline, 4-chloro-2-methylaniline, 3-chloro-2-methylaniline, 4-chloro-2-aminotoluene, 4-phenylsulfonylaniline, 2-ethoxy-1-naphthylamine, 1-naphthylamine, 2-naphthylamine, 4-methylsulfonylaniline, 2,4-dichloroaniline-5-carboxylic acid, 2-aminobenzoic acid, 4-aminobenzoic acid, 3-aminobenzoic acid, 3-chloroaniline-6-carboxylic acid, aniline-2- or -3- or -4-sulfonic acid, aniline-2,5-disulfonic acid, aniline-2,4-disulfonic acid, aniline-3,5-disulfonic acid, 2-aminotoluene-4-sulfonic acid, 2-aminoanisole-5-sulfonic acid, 2-ethoxyaniline-5-sulfonic acid, 2-ethoxyaniline-4-sulfonic acid, 4-hydroxy-sulfonyl-2-aminobenzoic acid, 2,5-dimethoxyaniline-4-sulfonic acid, 2,4-dimethoxyaniline-5-sulfonic acid, 2-methoxy-5-methylaniline-4-sulfonic acid, 4-aminoanisole-3-sulfonic acid, 4-aminotoluene-3-sulfonic acid, 2-aminotoluene-5-sulfonic acid, 2-chloroaniline-4-sulfonic acid, 2-chloroaniline-5-sulfonic acid, 2-bromoaniline-4-sulfonic acid, 2,6-dichloroaniline-4-sulfonic acid, 2,6-dimethylaniline-3- or -4-sulfonic acid, 3-acetylaminaniline-6-sulfonic acid, 4-acetylaminaniline-2-sulfonic acid, 1-aminonaphthalene-3-sulfonic acid, 1-aminonaphthalene-4-sulfonic acid, 1-aminonaphthalene-5-sulfonic acid, 1-aminonaphthalene-6-sulfonic acid, 1-aminonaphthalene-7-sulfonic acid, 1-aminonaphthalene-3,7-disulfonic acid, 1-aminonaphthalene-3,6,8-trisulfonic acid, 1-aminonaphthalene-4,6,8-trisulfonic acid, 2-naphthylamine-5-sulfonic acid, or -6- or -8-sulfonic acid, 2-aminonaphthalene-3,6,8-trisulfonic acid, 2-aminonaphthalene-6,8-disulfonic acid, 2-aminonaphthalene-1,6-disulfonic acid, 2-aminonaphthalene-1-sulfonic acid, 2-aminonaphthalene-1,5-disulfonic acid, 2-aminonaphthalene-3,6-disulfonic acid, 2-aminonaphthalene-4,8-disulfonic acid, 2-aminophenol-4-sulfonic acid, 2-aminophenol-5-sulfonic acid, 3-aminophenol-6-sulfonic acid, 1-hydroxy-2-aminonaphthalene-5,8- or -4,6-disulfonic acid, 4-aminodiphenylamine, 4-amino-4'-methoxydiphenylamine, 4-amino-4'-methoxydiphenylamine-3-sulfonic acid, 4-(2'-methylphenylazo)-2-methylaniline, 4-aminoazobenzene, 4'-nitrophenylazo-1-aminonaphthalene, 4-(6'-hydroxysulfonylnaphthylazo)-1-aminonaphthalene, 4-(2',5'-dihydroxysulfonylphenylazo)-1-aminonaphthalene, 4'-amino-3'-methyl-3-nitrobenzophenone, 4-aminobenzophenone, 4-(4'-aminophenylazo)benzenesulfonic acid, 4-(4'-amino-2'-methoxyphenylazo)benzenesulfonic acid, 4-(4'-amino-3'-methoxyphenylazo)benzenesulfonic acid and 2-ethoxy-1-naphthylamine-6-sulfonic acid.

Aromatic diamines which are suitable for use as tetrazo components and which are derived from the formula XIIc or XIIf are for example 1,3-diaminobenzene, 1,3-diaminobenzene-4-sulfonic acid, 1,4-diaminobenzene, 1,4-diaminobenzene-2-sulfonic acid, 1,4-diamino-2-methylbenzene, 1,4-diamino-2-methoxybenzene, 1,3-diamino-4-methylbenzene, 1,3-diaminobenzene-5-sulfonic acid, 1,3-diamino-5-methylbenzene, 1,6-diaminonaphthalene-4-sulfonic acid, 2,6-diaminonaphthalene-4,8-disulfonic acid, 3,3'-diaminodiphenyl sulfone, 4,4'-diaminodiphenyl sulfone, 4,4'-diaminostilbene-2,2'-disulfonic acid, 2,7'-diaminodiphenyl sulfone, 2,7-diaminodiphenyl sulfone-4,5-disulfonic acid, 4,4'-diaminobenzophenone, 4,4'-diamino-3,3'-dinitrobenzophenone, 3,3'-diamino-4,4'-

dichlorobenzophenone, 4,4'- or 3,3'-diaminobiphenyl, 4,4'-diamino-3,3'-dichlorobiphenyl, 4,4'-diamino-3,3'-dimethoxy- or -3,3'-dimethyl- or -2,2'-dimethyl- or -2,2'-dichloro- or -3,3'-dieethoxybiphenyl, 4,4'-diamino-3,3'-dimethyl-6,6'-dinitrobiphenyl, 4,4'-diaminobiphenyl-2,2'- or -3,3'-disulfonic acid, 4,4'-diamino-3,3'-dimethyl- or -3,3'-dimethoxy- or -2,2'-dimethoxybiphenyl-6,6'-disulfonic acid, 4,4'-diamino-2,2',5,5'-tetrachlorobiphenyl, 4,4'-diamino-3,3'-dinitrobiphenyl, 4,4'-diamino-2,2'-dichloro-5,5'-dimethoxybiphenyl, 4,4'-diaminobiphenyl-2,2'- or -3,3'-dicarboxylic acid, 4,4'-diamino-3,3'-dimethylbiphenyl-5,5'-disulfonic acid, 4,4'-diamino-2-nitrobiphenyl, 4,4'-diamino-3-ethoxy- or -3-hydroxysulfonylbiphenyl, 4,4'-diamino-3,3'-dimethylbiphenyl-5-sulfonic acid, 4,4'-diamino-3,3'-dimethylbiphenylmethane, 4,4'-diamino-2,2',3,3'-tetramethylbiphenylmethane, 4,4'-diaminodiphenylethane, 4,4'-diaminostilbene or 4,4'-diaminodiphenylmethane-3,3'-dicarboxylic acid.

K^2 is for example an aniline, such as o- or m-toluidine, o- or m-anisidine, cresidine, 2,5-dimethylaniline, 2,5-dimethoxyaniline, m-aminoacetanilide, 3-amino-4-methoxyacetanilide, 3-amino-4-methylacetanilide, m-aminophenylurea, N-methylaniline, N-methyl-m-toluidine, N-ethylaniline, N-ethyl-m-toluidine, N-(2-hydroxyethyl)aniline or N-(2-hydroxyethyl)-m-toluidine.

K^2 may also be for example a naphtholsulfonic acid, such as 1-naphthol-3-sulfonic acid, 1-naphthol-4-sulfonic acid, 1-naphthol-5-sulfonic acid, 1-naphthol-8-sulfonic acid, 1-naphthol-3,6-disulfonic acid, 1-naphthol-3,8-disulfonic acid, 2-naphthol-5-sulfonic acid, 2-naphthol-6-sulfonic acid, 2-naphthol-7-sulfonic acid, 2-naphthol-8-sulfonic acid, 2-naphthol-3,6-disulfonic acid, 2-naphthol-6,8-disulfonic acid, 2-naphthol-3,6,8-trisulfonic acid, 1,8-dihydroxynaphthalene-3,6-disulfonic acid, 2,6-dihydroxynaphthalene-8-sulfonic acid or 2,8-dihydroxynaphthalene-6-sulfonic acid.

K^2 may also be for example a naphthylamine, such as 1-naphthylamine, N-phenyl-1-naphthylamine, N-ethyl-1-naphthylamine, N-phenyl-2-naphthylamine, 1-naphthol, 2-naphthol, 1,5-dihydroxynaphthalene, 1,6-dihydroxynaphthalene, 1,7-dihydroxynaphthalene or 2,7-dihydroxynaphthalene.

K^2 may also be for example an aminonaphthalenesulfonic acid, such as 1-naphthylamine-6-sulfonic acid, 1-naphthylamine-7-sulfonic acid, 1-naphthylamine-8-sulfonic acid, 2-naphthylamine-3,6-disulfonic acid, 2-naphthylamine-5,7-disulfonic acid or 2-naphthylamine-6,8-disulfonic acid.

K^2 may also be for example an aminonaphtholsulfonic acid, such as 1-amino-5-hydroxynaphthalene-7-sulfonic acid, 1-amino-8-hydroxynaphthalene-4-sulfonic acid, 1-amino-8-hydroxynaphthalene-2,4-disulfonic acid, 1-amino-8-hydroxynaphthalene-3,6-disulfonic acid, 1-amino-8-hydroxynaphthalene-4,6-disulfonic acid, 1-amino-5-hydroxynaphthalene-7-sulfonic acid, 2-amino-8-hydroxynaphthalene-6-sulfonic acid, 2-amino-8-hydroxynaphthalene-3,6-disulfonic acid, 2-amino-5-hydroxynaphthalene-1,7-disulfonic acid, 1-acetylamino-8-hydroxynaphthalene-3,6-disulfonic acid, 1-acetylamino-8-hydroxynaphthalene-4,6-disulfonic acid, 1-benzylamino-8-hydroxynaphthalene-4,6-disulfonic acid, 1-benzylamino-8-hydroxynaphthalene-7-sulfonic acid, 2-methylamino-8-hydroxynaphthalene-6-sulfonic acid, 2-methylamino-8-hydroxynaphthalene-6-sulfonic acid or 2-(3'- or 4'-hydroxysulfonylphenyl)amino-8-hydroxynaphthalene-6-sulfonic acid.

K^2 may also be for example a pyrazolone, such as 1-phenyl-, 1-(2'-chlorophenyl)-, 1-(2'-methoxyphenyl)-, 1-(2'-methylphenyl)-, 1-(1',5'-dichlorophenyl)-, 1-(2',5'-dichlorophenyl)-, 1-(2'-methyl-6'-chlorophenyl)-, 1-(2'-methoxy-5'-methylphenyl)-, 1-(2'-methoxy-5'-hydroxysulfonylphenyl)-, 1-(2',5'-dihydroxysulfonylphenyl)-, 1-(2'-carboxyphenyl)-, 1-(3-hydroxysulfonylphenyl)-, 1-(4'-hydroxysulfonylphenyl)- or 1-(3'-sulfamoylphenyl)-3-carboxylpyrazol-5-one, 1-(3'- or 4'-hydroxysulfonylphenyl)-, 1-(2'-chloro-4'- or 5'-hydroxysulfonylphenyl)-1-(2'-methyl-4'-hydroxysulfonylphenyl)-, 1-(2',5'-dichlorophenyl)-1-(4',8'-dihydroxysulfonyl-1-naphthyl)-, 1-(6'-hydroxysulfonyl-1-naphthyl)-3-methyl-pyrazol-5-one, ethyl 1-phenylpyrazol-5-one-3-carboxylate, ethyl pyrazol-5-one-3-carboxylate or pyrazol-5-one-3-carboxylic acid.

K^2 may also be for example an aminopyrazole, such as 1-methyl-, 1-ethyl-, 1-propyl-, 1-butyl-, 1-cyclohexyl-, 1-benzyl- or 1-phenyl-5-aminopyrazole, 1-(4-chlorophenyl)- or 1-(4'-methylphenyl)-5-aminopyrazole and 1-phenyl-3-methyl-5-aminopyrazole.

K^2 may also be for example a pyridone, such as 1-ethyl-2-hydroxy-4-methyl-5-carbamoylpyrid-6-one, 1-(2'-hydroxyethyl)-2-hydroxy-4-methyl-5-carbamoylpyrid-6-one, 1-phenyl-2-hydroxy-4-methyl-5-carbamoylpyrid-6-one, 1-ethyl-2-hydroxy-4-methyl-5-cyanopyrid-6-one, 1-ethyl-2-hydroxy-4-methyl-5-cyanopyrid-6-one, 1-methyl-2-hydroxy-4-methyl-5-cyanopyrid-6-one, 1-methyl-2-hydroxy-4-acetylpyrid-6-one, 1-methyl-2-hydroxy-5-acetylpyrid-6-one, 1,4-dimethyl-2-hydroxy-5-cyanopyrid-6-one, 1,4-dimethyl-5-carbamoylpyrid-6-one, 2,6-dihydroxy-4-ethyl-5-cyanopyridine, 2,6-dihydroxy-4-ethyl-5-carbamoylpyridine, 1-ethyl-2-hydroxy-4-methyl-5-hydroxysulfonylmethylpyrid-6-one, 1-methyl-2-hydroxy-4-methyl-5-methylsulfonylpyrid-6-one or 1-carboxymethyl-2-hydroxy-4-ethyl-5-phenylsulfonylpyrid-6-one.

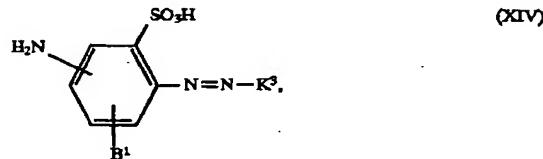
Instead of the azo dyes of the formula IIc the process of the invention may also employ the corresponding metal complex dyes.

Suitable complexing metals here are in particular copper, cobalt, chromium, nickel and iron of which copper, cobalt or chromium are preferred. Of particular suitability are the symmetrical or asymmetrical 1:1 or 1:2 chromium complexes. The metallized groups are each preferably ortho to the azo group, for example in the form of o,o-dihydroxy-, o-hydroxy-o'-carboxy-, o-carboxy-o'-amino- or o-hydroxy-o'-amino-azo-groups.

Preference is given to dyes of formula IIc where D^2 is a radical of the formula XIIIa, XIIIb, XIIIc, XIIId, XIIe or XIIf where U^1 is hydrogen, methyl, methoxy, carboxyl, hydroxysulfonyl, hydroxyl or chlorine, U^2 is hydrogen, methyl, methoxy, carboxyl, hydroxysulfonyl, acetylaminio or chlorine and U^3 is $-\text{CO}-$, $-\text{SO}_2-$, $-\text{CH}=\text{CH}-$, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2-$ or $-\text{N}=\text{N}-$.

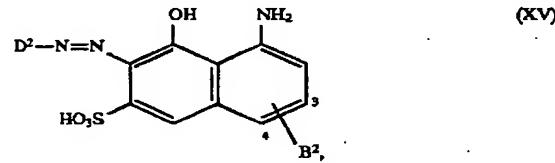
Preference is further given to dyes of formula IIc where the radical K^2 is derived from coupling components which have sulfo and/or carboxyl groups and which couple ortho or para to a hydroxyl and/or amino group. Specific examples of such coupling components are 2-acetylaminio-5-hydroxynaphthalene-7-sulfonic acid, 2-acetylaminio-8-hydroxynaphthalene-6-sulfonic acid, 1-acetylaminio-8-hydroxynaphthalene-3, 6-disulfonic acid, 1-benzoylaminio-8-hydroxynaphthalene-3, 6-disulfonic acid, 1-acetylaminio-8-hydroxynaphthalene-4, 6-disulfonic acid or 1-benzoylaminio-8-hydroxynaphthalene-4, 6-disulfonic acid.

Preference is given to azo dyes of the formula XIV



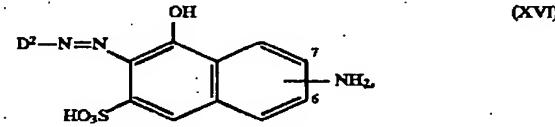
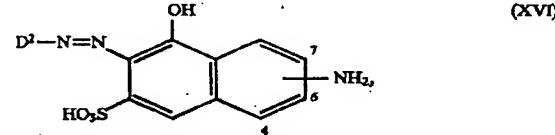
where B^1 is hydrogen, C_1-C_4 -alkyl, C_1-C_4 -alkoxy, chlorine or hydroxysulfonyl and K^3 is the radical of a coupling component of the naphthalene, pyrazolone or pyridone series.

Particular preference is further given to azo dyes of the formula XV



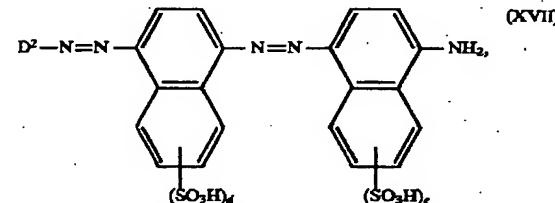
where D^2 is as defined above and B^2 is hydroxysulfonyl in ring position 3 or 4.

Particular preference is further given to azo dyes of the formula XVI



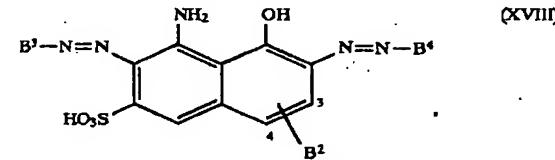
where D^2 is as defined above and the amino group is in ring position 6 or 7.

Useful compounds further include those of the formula XVII



where D^2 is as defined above and d and e independently of each other are 0, 1 or 2.

Useful compounds further include those of the formula XVIII



where B^2 is as defined above and one of B^3 and B^4 is D^2 , which has the abovementioned meaning, and the other is

melamine-formaldehyde condensation products which, in particular on spinning into fibers, do not form fishtails.

EXAMPLE 1 (Condensation Resin Without Added Color)

A mixture of 1871 g of melamine, 620 g of an 80% strength by weight mixture of 10 mol % of mono-, 50 mol % of bis- and 40 mol % of trishydroxyoxapentylmelamine, 472.8 g of paraformaldehyde, 38.2 g of phenol and 15.4 ml of diethylethanolamine was condensed at 98° C. in the course of 150 min to a viscosity of 500 Pa.s. Following addition of 1% by weight of formic acid, the resin was spun in a conventional manner.

EXAMPLE 2 (Batch Condensation Resin)

95 g of RCC class pigment grade carbon black (DEGUSSA) were finely dispersed over 30 min by means of an Ultraturax in a mixture of 1128.8 g of 40% strength by weight formaldehyde, 633 g of an 80% strength by weight mixture of 10 mol % of mono-, 50 mol % of bis- and 40 mol % of trishydroxyoxapentylmelamine, followed by the addition of 1746.4 g of melamine, 472.8 g of paraformaldehyde, 38.2 g of phenol, 15.4 ml of diethylethanolamine and 185 g of water. A pH of 9.4 was set with 25% strength by weight NaOH solution. The mixture was condensed at 98° C. to a viscosity of 250 Pa.s and then immediately cooled down to room temperature.

Solids content (theor.): 77% Final viscosity: 430 Pa.s

The black condensation resin was mixed with a colorless condensation resin (see Example 1) in a ratio of 1:5 and spun in a conventional manner.

EXAMPLE 3

17.2 g of Pigment Red 3 (C.I. 12120) were finely dispersed over 30 min by means of an Ultraturax in a mixture of 733 g of 40% strength by weight formaldehyde and 411 g of an 80% strength by weight mixture of 10 mol % of mono-, 50 mol % of bis- and 40 mol % of trishydroxyoxapentylmelamine, followed by the addition of 1134 g of melamine, 307 g of paraformaldehyde, 24.8 g of phenol, 5.0 ml of diethylethanolamine and 107 g of water. A pH of 8.9 was set with 25% strength by weight NaOH solution. The mixture was condensed at 98° C. to a viscosity of 250 Pa.s and then immediately cooled down to room temperature.

Solids content (theor.): 77% Final viscosity: 310 Pa.s

The orange condensation resin was spun in a conventional manner.

EXAMPLE 4

8.2 g of Pigment Yellow 183 (C.I. 18792) were finely dispersed over 30 min by means of an Ultraturax in a mixture of 733 g of 40% strength by weight formaldehyde and 411 g of an 80% strength by weight mixture of 10 mol % of mono-, 50 mol % of bis- and 40 mol % of trishydroxyoxapentylmelamine, followed by the addition of 1134 g of melamine, 307 g of paraformaldehyde, 24.8 g of phenol, 5.0 ml of diethylethanolamine and 107 g of water. A pH of 8.9 was set with 25% strength by weight NaOH solution. The mixture was condensed at 98° C. to a viscosity of 250 Pa.s and then immediately cooled down to room temperature.

Solids content (theor.): 77% Final viscosity: 510 Pa.s

The yellow condensation resin was spun in a conventional manner.

EXAMPLE 5

8.2 g of Pigment Blue (15:3) (C.I. 74160) were finely dispersed over 30 min by means of an Ultraturax in a mixture of 733 g of 40% strength by weight formaldehyde and 411 g of an 80% strength by weight mixture of 10 mol % of mono-, 50 mol % of bis- and 40 mol % of trishydroxyoxapentylmelamine, followed by the addition of 1134 g of melamine, 307 g of paraformaldehyde, 24.8 g of phenol, 5.0 ml of diethylethanolamine and 107 g of water. A pH of 8.9 was set with 25% strength by weight NaOH solution. The mixture was condensed at 98° C. to a viscosity of 225 Pa.s and then immediately cooled down to room temperature.

Solids content (theor.): 77% Final viscosity: 495 Pa.s

The blue condensation resin was spun in a conventional manner.

EXAMPLE 6 (Without Aqueous Formaldehyde, Masterbatch)

90 g of RCC class pigment grade carbon black (DEGUSSA) were finely dispersed over 30 min by means of an Ultraturax in a mixture of 662 g of an 80% strength by weight mixture of 10 mol % of mono-, 50 mol % of bis- and 40 mol % of trishydroxyoxapentylmelamine and 704 g of water, followed by the addition of 1814.4 g of melamine, 960.8 g of paraformaldehyde, 39.7 g of phenol, 8.0 ml of diethylethanolamine. A pH of 8.8 was set with 25% strength by weight NaOH solution. The mixture was condensed at 98° C. to a viscosity of 660 Pa.s and then immediately cooled down to room temperature.

Solids content (theor.): 77% Final viscosity: 690 Pa.s

The black condensation resin was mixed with a colorless condensation resin (see Example 1) in a ratio of 1:5 and spun in a conventional manner.

EXAMPLE 7

Colorless condensation resin of Example 1 was admixed with 2% by weight of a curing agent mixture (mixture of 35% strength by weight formic acid, 2% by weight of an 80% strength by weight mixture of 10 mol % of mono-, 50 mol % of bis- and 40 mol % of trishydroxyoxapentylmelamine and 20% by weight of RCC class pigment grade carbon black from Degussa, intensively mixed and subsequently spun.

The viscosity measurements were carried out with a cone-plate viscometer (from Epprecht Instruments & Controls), measuring cone "type D", at a temperature of 20° C. and a shear gradient of 20/sec.

The fibers were spun by the process described in DE-A-23 64 091.

EXAMPLE 8

a) To determine the thermal stability, DIN 53 857 was followed to test a fabric produced from the fibers of Example 2 at various temperatures. The results are given in the Table below.

b) For comparison, a fabric composed of preoxidized polyacrylonitrile (SIGRAFIL® from Sigré) was tested similarly to (a). The result is given in the Table below.

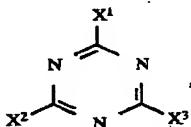
TABLE

Fiber type	Residence time	Thermal stability	
		Temperature	Breaking strength (rel. to breaking strength at start of test)
Black fibers of Example 2	6 h	250° C.	110%
Black fibers of Example 2	1 h	300° C.	110%
SIGRAFIL ®	6 h	250° C.	50%
SIGRAFIL ®	1 h	300° C.	0%

We claim:

1. A process for preparing colored melamine-formaldehyde condensation products by mixing pigments or dyes into a reaction mixture comprising starting compounds for preparing the melamine-formaldehyde condensation products, which comprises (A) dispersing a mixture consisting essentially of

(a) a substituted melamine of the formula I



where X^1 , X^2 and X^3 are each selected from the group consisting of $-\text{NH}_2$, $-\text{NHR}^1$ and $-\text{NR}^1\text{R}^2$, and X^1 , X^2 and X^3 are not all $-\text{NH}_2$, and R^1 and R^2 are each selected from the group consisting of hydroxy- $\text{C}_2\text{--C}_{10}$ -alkyl, hydroxy- $\text{C}_2\text{--C}_4$ -alkyl-(oxa- $\text{C}_2\text{--C}_4$ -alkyl) $_n$, where n is from 1 to 5, and amino- $\text{C}_2\text{--C}_{12}$ -alkyl, or mixtures of melamines I, and

(b) formaldehyde or formaldehyde-donating compounds in a molar ratio of formaldehyde to melamines I within the range from 40:1 to 0,

(c) a pigment or dye, and

(d) phenol, unsubstituted or substituted by radicals selected from the group consisting of $\text{C}_1\text{--C}_9$ -alkyl and

hydroxyl, $\text{C}_1\text{--C}_4$ -alkanes substituted by 2 or 3 phenol groups, di(hydroxyphenyl) sulfones, or mixtures thereof,

the pigment or dye being added in an amount within the range from 0.01 to 30% by weight, based on (a) and (b), and the phenol in an amount within the range from 0 to 5 mol %, based on (a) and (b),

by intensive stirring until there are no longer any pigment agglomerates $\geq 1 \mu\text{m}$, and then

(B) admixing the mixture prepared in (A) with melamine and if desired with further phenol, substituted melamine I and formaldehyde or formaldehyde-donating compounds, the amounts being chosen so that the molar ratio of

15 melamines (melamine and (a)) to (b) is within the range from 1:1.15 to 1:4.5, the pigment or dye is present in an amount within the range from 0.01 to 5% by weight, based on melamine and (a) and (b), and the phenol is present in an amount within the range from 0 to 5 mol %, based on 20 melamine and (a) and (b), and then condensing to form the colored products.

2. A process as claimed in claim 1 wherein the dye used belongs to the class of the azo dyes, anthraquinone dyes, coumarin dyes or methine or azamethine dyes.

25 3. Colored melamine-formaldehyde condensation products obtained by the process of claim 1.

4. The process of claim 1 which further includes forming the colored articles into fibers or webs.

5. Webs or fibers prepared by the process of claim 4.

6. Webs in accordance with claim 5 wherein (c) is black.

7. Engine compartments insulated with the a web of claim 6.

8. The web in accordance with claim 6 wherein (c) is carbon black.

35 9. The process of claim 1 wherein in step (A), the molar ratio of (b) is essentially 0 and the mol % of (d) is essentially 0, and in step (B) the molar ratio of melamines (a) to (b) is within the range offrom 1:1.15 to 1:4.5.

* * * * *

BEST AVAILABLE COPY

UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE
CERTIFICATE OF CORRECTION

PATENT NO.: 5,837,013

DATED: November 17, 1998

INVENTOR(S): GUENTHER et al.

It is certified that error appears in the above-identified patent and that said Letters Patent is hereby corrected as shown below:

Col. 29, claim 1, line 41, "C₁₋₉" should be --C_{1-C₉}--.

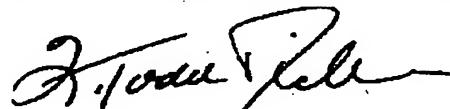
Col. 30, claim 1, line 1, "C₁₋₄" should be --C_{1-C₄}--.

Col. 30, claim 1, line 12, delete "if desired".

Signed and Sealed this

Twenty-third Day of March, 1999

Attest:



Q. TODD DICKINSON

Attesting Officer

Acting Commissioner of Patents and Trademarks

THIS PAGE BLANK (USPTO)